

**High throughput LIBS analysis**

D i s s e r t a t i o n

zur Erlangung des akademischen Grades

d o c t o r r e r u m n a t u r a l i u m

(Dr. rer. nat.)

im Fach Chemie

Spezialisierung Angewandte Analytik und Umweltchemie

eingereicht an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Humboldt-Universität zu Berlin

von

Diplom-Chemiker Alexander Kadenkin

Präsidentin der Humboldt-Universität zu Berlin

Prof. Dr.-Ing. Dr. Sabine Kunst

Dekan der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

Prof. Dr. E. Kulke

Gutachter/innen: 1. Herr Prof. Dr. U. Panne

2. Frau Prof. Dr. J. Kneipp

Tag der mündlichen Prüfung: 24. November 2017

---

## Zusammenfassung

**Schlagworte:** laserinduzierte Plasmaspektroskopie, Chemometrie, Aluminiumrecycling, Online-Analyse

Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung der Eignung der laserinduzierten Plasmaspektroskopie (LIBS) bei der Online-Analyse der Materialströme in einer Sortieranlage zwecks Identifizierung der Legierungen am Beispiel der Aluminiumknetlegierungen. Als Ansatz sollten hierbei neuartige Laserquellen wie Faserlaser oder diodengepumpte Festkörperlaser verwendet werden, die mit deutlich höheren Repetitionsraten als häufig verwendete blitzlampengepumpte Festkörperlaser betrieben werden können.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine systematische Untersuchung der laserinduzierten Plasmaspektroskopie mit diodengepumpten Festkörperlasern als Anregungsquelle durchgeführt. Hierbei konnte festgestellt werden, dass die LIBS mit solchen Anregungsquellen ein gutes Nachweisvermögen und eine gute Stabilität besitzt. Ferner wurde ein Prototyp für die Online-Analyse der Aluminiumlegierungen entwickelt und mit einem kommerziell erhältlichen System verglichen. Es konnte festgestellt werden, dass das Nachweisvermögen des Prototyps für einige Fragestellungen bei der Sortierung von Aluminiumlegierungen ausreichend ist. Bei dem kommerziell erhältlichen System konnten dagegen selbst bei einer Fördergeschwindigkeit von  $3 \text{ m s}^{-1}$  Nachweisgrenzen erreicht werden, die für sämtlichen aktuellen analytische Fragestellungen auf diesem Gebiet ausreichend sind.

Anschließend wurden die analytischen Güteziffern des kommerziell erhältlichen Systems verbessert, indem verschiedene multivariate Analysemethoden und Datenvorverarbeitungstechniken untersucht und optimiert wurden. Im nächsten Schritt wurde das System mit den optimierten Analysemethoden für die Sortierung der realen Produktionsschrotte eingesetzt. Hierbei konnte gezeigt werden, dass die Sortierung von Aluminiumlegierungen in verschiedene Gruppen der Aluminiumknetlegierungen bei einer Fördergeschwindigkeit von  $3 \text{ m s}^{-1}$  mittels LIBS möglich ist.

Im letzten Schritt wurden die Möglichkeiten der Übertragung der Methoden von einem Gerät auf ein anderes untersucht. Hierbei konnte ein Algorithmus ermittelt werden, bei dem ein

---

derartiger Transfer möglich ist. Somit kann dieser bei einer Serienproduktion der Systeme eingesetzt werden, um den experimentellen Aufwand bei der Kalibrierung drastisch zu reduzieren.

---

## Abstract

**keywords:** laser-induced breakdown spectroscopy, chemometrics, recycling of aluminum, online analysis

The aim of this study was the investigation of the suitability of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for online analysis of material flow in a sorting plant for identification of alloys on example of aluminum wrought alloys. As a new approach in this study, new laser sources such as fiber lasers or diode-pumped solid state lasers, which can be operated with significantly higher repetition rates as broadly used flash lamp pumped lasers, were used.

In this work, a systematic study of laser-induced breakdown spectroscopy with diode-pumped solid-state laser as an excitation source has been studied. It was found that LIBS with such excitation sources has good detection capability and good stability. In addition, a prototype for the online analysis of the aluminum alloys was developed and compared with a commercially available system. It could be determined that the detection capability of the prototype was sufficient for some analytical tasks in sorting of aluminum alloys. The limits of detection of the commercially available system were even at conveyor belt speed of  $3 \text{ m s}^{-1}$  sufficient for all current analytical tasks in this field.

Subsequently, the analytical figures of merit of the commercially available system were improved by the study and optimization of the different multivariate analysis techniques and data pretreatment algorithms. In the next step, the system with the optimized analytical methods was used for sorting the real production scrap. It could be demonstrated that the sorting of aluminum alloys in different groups of aluminum wrought alloys at a conveyor speed of  $3 \text{ m s}^{-1}$  is possible by the use of LIBS.

In the last step, the possibilities of transfer of the methods from one device to the other one were investigated. Here, an algorithm has been found, which makes such transfer possible. Therefore, this can be used for the reduction of the experimental effort during calibration drastically in a series production of the systems.





## Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Mai 2011 bis Mai 2015 in der Arbeitsgruppe Instrumentelle Analytische Chemie des Instituts für Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. U. Panne und wurde als Doktorarbeit an der Humboldt-Universität zu Berlin eingereicht.

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr. U. Panne für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, die Stellung des interessanten Themas, seine Unterstützung und den vielseitigen Gedankenaustausch. Frau Prof. Dr. J. Kneipp danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Ich danke der gesamten Arbeitsgruppe Instrumentelle Analytische Chemie für die inspirierende und produktive Atmosphäre. Ein besonderer Dank geht an Herrn Dipl.-Chem. A. Stindt und Herrn Dr. J. Riedel für viele interessante und produktive Diskussionen. Meinen Praktikanten Herrn Dipl.-Chem. Andreas Bierstedt, Frau Dipl.-Chem. Irene Thamm und Herrn Alexander Wilsdorf möchte ich für die geleistete Arbeit und den hohen Einsatz danken.

Ich danke auch der gesamten Firma SECOPTA GmbH für die Unterstützung und hervorragende Zusammenarbeit. Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. C. Bohling, Herrn Dr. J.U. Günther und Herrn Dipl.-Ing. A. John. Dem Bundesministerium für Bildung und Forschung sowie dem Leibniz-Institut für Analytische Wissenschaften - ISAS - e.V. danke ich für die Finanzierung im Rahmen des Projekts "Pakt für Forschung und Innovation".

Der mechanischen Werkstatt der BAM danke ich für die Anfertigung verschiedener optomechanischer Komponenten, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. J.A.C. Broekaert für das umfangreiche während des Studiums, übermittelte Wissen in Analytischer Chemie. Meinen Freunden danke ich für die Unterstützung und Hilfe.



# Inhaltsverzeichnis

<b>Zusammenfassung</b>	<b>1</b>
<b>Abstract</b>	<b>3</b>
<b>Danksagung</b>	<b>5</b>
<b>Inhaltsverzeichnis</b>	<b>7</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>11</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>13</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>17</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>19</b>
<b>2 Zielsetzung der Arbeit</b>	<b>21</b>
<b>3 Theoretische Grundlagen</b>	<b>23</b>
3.1 Grundlagen der laserinduzierten Plasmaspektroskopie . . . . .	23
3.2 Plasmacharakterisierung . . . . .	25
3.3 Instrumenteller Aufbau . . . . .	29
3.3.1 Anregungsquellen . . . . .	29
3.3.2 Optische Komponenten . . . . .	31
3.3.3 Spektrometer . . . . .	32
3.3.4 Detektoren . . . . .	34
3.4 Quantifizierung . . . . .	36
3.4.1 Multivariate Regressionsmethoden . . . . .	37
3.4.2 Hauptkomponentenanalyse . . . . .	38
3.4.3 Hauptkomponentenregression . . . . .	40
3.4.4 PLS-Regression . . . . .	41
3.4.5 Güteziffern der multivariaten Kalibrierung . . . . .	42

3.5	Analytische Möglichkeiten der laserinduzierten Plasmaspektroskopie . . . . .	44
3.6	Recycling von Aluminium . . . . .	46
3.7	Anwendungen von LIBS im Recyclingbereich . . . . .	48
3.8	Methodentransfer . . . . .	51
<b>4</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>55</b>
4.1	Systematische Untersuchungen an LIBS mit hochfrequenten Lasern . . . . .	55
4.1.1	Instrumenteller Teil . . . . .	55
4.1.2	Untersuchungen der laserinduzierten Plasmen mit einem CCD-Detektor	57
4.1.3	Untersuchungen der laserinduzierten Plasmen mit einem ICCD-Detektor	61
4.1.4	Vergleich der Spektrometer . . . . .	62
4.1.5	Bestimmung des Nachweisvermögens . . . . .	64
4.1.6	Zusammenfassung . . . . .	66
4.2	Entwicklung eines Prototyps für die Online-Analyse der Aluminiumlegierungen	69
4.2.1	Instrumenteller Teil . . . . .	69
4.2.2	Optimierung . . . . .	71
4.2.3	Bestimmung des Nachweisvermögens . . . . .	76
4.2.4	Untersuchung der Stabilität . . . . .	77
4.2.5	Weiterentwicklung des experimentellen Aufbaus . . . . .	78
4.2.6	Zusammenfassung . . . . .	80
4.3	Verbesserung der analytischen Güteziffern . . . . .	83
4.3.1	Experimenteller Teil . . . . .	83
4.3.2	Bestimmung des Nachweisvermögens . . . . .	85
4.3.3	Optimierung der Datenvorverarbeitung . . . . .	86
4.3.4	Kalibrierung . . . . .	89
4.3.5	Validierung . . . . .	93
4.3.6	Zusammenfassung . . . . .	95
4.4	Übertragbarkeit der Methoden . . . . .	97
4.4.1	Instrumenteller Teil . . . . .	97
4.4.2	Übertragung der Spektren von einem einzelnen Ursprungsgerät . . . . .	99
4.4.3	Übertragung der Spektren aus einer Datenbank . . . . .	106
4.4.4	Validierung . . . . .	110

4.4.5	Zusammenfassung . . . . .	112
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>115</b>
<b>6</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>119</b>
<b>7</b>	<b>Anhang</b>	<b>133</b>
7.1	Plasmacharakterisierung . . . . .	133
7.2	Verwendete Chemikalien und Standardreferenzmaterialien . . . . .	134
7.3	Verwendete Software . . . . .	137
7.4	Statistische Grundlagen . . . . .	137
7.5	Wissenschaftliche Publikationen . . . . .	139
	<b>Eidesstattliche Erklärung</b>	<b>141</b>



## Abkürzungsverzeichnis

a.u. ....	Willkürliche Einheiten ( <i>arbitrary unit</i> )
C ....	Kalibrierung ( <i>calibration</i> )
CCD ....	<i>Charge-coupled device</i>
cts. ....	Anzahl ( <i>counts</i> )
CV ....	Kreuzvalidierung ( <i>cross validation</i> )
DPSS ....	Diodengepumpter Festkörperlaser ( <i>diode pumped solid state laser</i> )
FLPSS ....	Blitzlampengepumpter Festkörperlaser ( <i>flash lamp pumped solid state laser</i> )
FWHM ....	Halbwertsbreite ( <i>full width at half maximum</i> )
iCCD ....	<i>Intensified charge-coupled device</i>
LA ....	Laserablation
LIBS ....	Laserinduzierte Plasmaspektroskopie ( <i>laser-induced breakdown spectroscopy</i> )
LTE ....	Lokales thermodynamisches Gleichgewicht ( <i>local thermodynamic equilibrium</i> )
m/m ....	Massenanteil
MCP ....	Mikrokanalplatte ( <i>micro-channel plate</i> )
MLR ....	Multiple lineare Regression
$n_e$ ....	Elektronendichte
Nd:YAG ....	Neodym-dotiertes Yttrium-Aluminium-Granat
OES ....	Optische Emissionsspektrometrie
P ....	Validierung ( <i>prediction</i> )
PCA ....	Hauptkomponentenanalyse ( <i>principal component analysis</i> )
PCR ....	Hauptkomponentenregression ( <i>principal component regression</i> )
PLS ....	<i>Partial least squares</i>
PMT ....	Photoelektronenvervielfacher ( <i>photomultiplier tube</i> )
PRESS ....	Summe der Fehlerquadrate ( <i>predicted residual sum of squares</i> )



$R^2$ .....	Bestimmtheitsmaß
RMSE .....	Mittlerer quadratischer Fehler ( <i>root mean square error</i> )
RSD .....	Relative Standardabweichung ( <i>relative standard deviation</i> )
SBR .....	Signal-zu-Untergrund-Verhältnis ( <i>signal-to-background ratio</i> )
SE .....	Standardfehler ( <i>standard error</i> )
SNR .....	Signal-zu-Rausch-Verhältnis ( <i>signal-to-noise ratio</i> )
SPS .....	Speicherprogrammierbare Steuerung
$T_{exc}$ .....	Elektronische Anregungstemperatur
UV .....	Ultraviolettstrahlung
VIS .....	Visuelles Spektrum

## Abbildungsverzeichnis

1.1	Weltweite Aluminiumproduktion. . . . .	19
3.1	Einzelne Phasen der laserinduzierten Plasmen. . . . .	24
3.2	Zeitlicher Verlauf der laserinduzierten Plasmen. . . . .	25
3.3	Beispiel eines Boltzmann-Plots. . . . .	27
3.4	Schematischer Aufbau eines Czerny-Turner-Spektrometers. . . . .	32
3.5	Schematischer Aufbau eines Echelle-Spektrographen in Tetraederanordnung. .	33
3.6	Schematische Darstellung eines CCD-Arrays und eines ICCD-Detektors. . . .	36
3.7	Schematische Darstellung der Hauptkomponentenanalyse. . . . .	39
3.8	Beispiel einer Analyse mittels PCA: Emissionsspektren von 4 unterschiedlichen Proben, aufgenommen mit MopaLIBS <sup>®</sup> <i>line</i> sowie die Darstellung der Daten im neuen Koordinatensystem. . . . .	39
3.9	Schematische Darstellung der PLS-Regression. . . . .	42
4.1	Schematischer Aufbau. . . . .	55
4.2	Einfluss der Repetitionsrate auf die Anregungstemperatur. . . . .	58
4.3	Einfluss der Repetitionsrate auf die Signalintensität der V I 437.92 nm Emissionslinie und auf die Intensität des spektralen Untergrundes sowie zugehörige Abhängigkeiten der Signal-zu-Untergrund- und Signal-zu-Rausch-Verhältnisse. . . . .	59
4.4	Einfluss der Repetitionsrate und der Messzeit auf die Signalintensität der Mn I 403.07 nm Emissionslinie und auf die Intensität des spektralen Untergrundes sowie zugehörige Abhängigkeiten der Signal-zu-Untergrund- und Signal-zu-Rausch-Verhältnisse. . . . .	61
4.5	Einfluss der Verzögerungszeit auf die Signalintensität der Cr I 425.44 nm Emissionslinie und auf die Intensität des spektralen Untergrundes sowie zugehörige Abhängigkeiten der Signal-zu-Untergrund- und Signal-zu-Rausch-Verhältnisse. . . . .	62
4.6	Emissionsspektren der Probe 402 gemessen mit Czerny-Turner Spektrometer, Echelle/ICCD-Spektrographen, Echelle/CDD-Spektrographen und mit Echelle/CCD-Spektrographen mit optischen Chopper. . . . .	63

4.7	Spektrum des Czerny-Turner-Spektrometers sowie vergrößerte Darstellung des spektralen Bereichs zwischen 400 und 430 nm. . . . .	63
4.8	Abhängigkeit der Signalintensität der Cr I 425.44 nm Emissionslinie von der Konzentration gemessen mit Echelle/CCD-Detektor ohne Chopper. . . . .	65
4.9	Schematischer Aufbau des Prototyps. . . . .	69
4.10	Elementanalysator MopaLIBSline. . . . .	71
4.11	Einfluss des Abstandes zwischen der Probe und der Fokussierlinse auf Signal- und Untergrundintensitäten sowie auf relative Signalintensität der Si I 288.16 nm Emissionslinie. . . . .	73
4.12	Einfluss der Probengeschwindigkeit und der Repetitionsrate auf die absoluten und relativen Signalintensitäten der Si I 288.16 nm Emissionslinie. . . . .	73
4.13	Einfluss der Probengeschwindigkeit und der Repetitionsrate auf das Signal-zu-Untergrund- und Signal-zu-Rausch-Verhältnis der Si I 288.16 nm Emissionslinie. . . . .	74
4.14	Einfluss der Strahlungsintensität auf Signalintensitäten, normiert auf den höchsten Wert. . . . .	75
4.15	Relative Signalintensität der Cu I 324.75 nm Emissionslinie unter Wiederholbedingungen und Zwischenbedingungen. . . . .	77
4.16	Schematischer Aufbau des verbesserten Prototyps. . . . .	79
4.17	Abhängigkeit der Signalintensität der Cu I 324.75 nm Emissionslinie von der Konzentration für drei untersuchte Systeme. . . . .	85
4.18	Erklärte Varianz sowie Restvarianz der PCR- und PLS-Kalibrierung für Kupfer gemessen mit <i>line</i> , <i>scan</i> und <i>preablation</i> . . . . .	90
4.19	Auftragung von den durch die Kalibrierung vorhergesagten Werten gegen die Referenzwerte für Kupfer gemessen mit <i>line</i> , <i>scan</i> und <i>preablation</i> . . . . .	91
4.20	Auftragung von den durch die Kalibrierung vorhergesagten Werten gegen die Referenzwerte für Eisen und Kupfer nach der Übertragung von Spektren von einem Ursprungsgerät . . . . .	102
4.21	Einfluss der Anzahl der Referenzproben für die Rekalibrierung auf den RMSEP am Beispiel von Kupfer. . . . .	103
4.22	Auftragung von den durch die Kalibrierung vorhergesagten Werten gegen die Referenzwerte für Kupfer ohne und mit der Rekalibrierung nach der Übertragung von Spektren von einem Ursprungsgerät. . . . .	104

4.23	Auftragung von den durch die Kalibrierung nach dem Methodentransfer vorhergesagten Werten gegen die Referenzwerte für Eisen und Silicium bei der Analyse eines unabhängigen Probensets nach der Übertragung der Spektren von einem Ursprungsgerät. . . . .	106
4.24	Auftragung von den durch die Kalibrierung nach der Spektrenübertragung vorhergesagten Werten gegen die Referenzwerte für Silicium ohne und mit der Rekalibrierung nach der Übertragung der Spektren aus der Datenbank. . . . .	108
4.25	Auftragung von den durch die Kalibrierung nach dem Methodentransfer vorhergesagten Werten gegen die Referenzwerte für Eisen und Zink bei der Analyse eines unabhängigen Probensets nach der Übertragung der Spektren aus der Datenbank. . . . .	110
4.26	Ablauf der Übertragung der Spektren von einem oder mehreren Ursprungsgeräten auf das Zielgerät. . . . .	113



## Tabellenverzeichnis

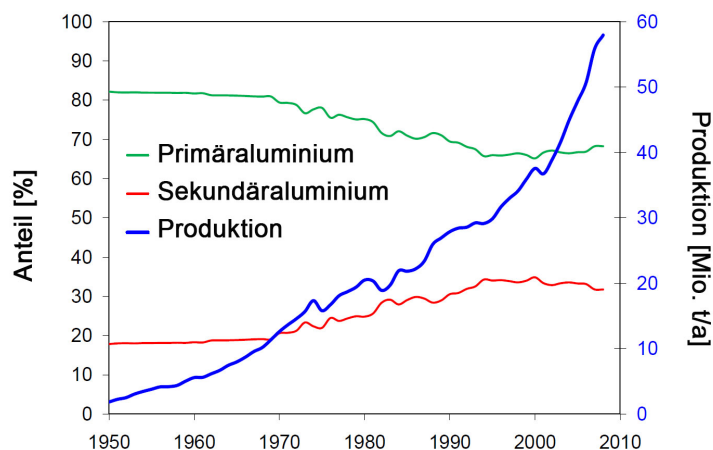
3.1	Zusammensetzung der Aluminiumknetlegierungen. . . . .	48
4.1	Vergleich der verwendeten Spektrometer. . . . .	56
4.2	Nachweisgrenzen der drei untersuchten Spektrographen in ppm. . . . .	66
4.3	Nachweisgrenzen des entwickelten Prototyps. . . . .	76
4.4	Relative Standardabweichungen der absoluten und relativen Signalintensitäten unter Wiederhol- und Zwischenbedingungen. . . . .	78
4.5	Nachweisgrenzen von MopaLIBS <sup>®</sup> <i>line</i> , im Vergleich zu den Nachweisgrenzen des entwickelten Prototyps. . . . .	80
4.6	Gerätespezifische Parameter der drei verwendeten MopaLIBS <sup>®</sup> -Systeme. . . .	84
4.7	Nachweisgrenzen der drei verwendeten MopaLIBS-Systeme in Gewichtsprozent.	86
4.8	Bei der Kalibrierung verwendete Spektralbereiche. . . . .	87
4.9	Vergleich der unterschiedlichen Normierungsalgorithmen am Beispiel einer PLS- Regression für Kupfer am <i>line</i> -System. . . . .	88
4.10	Vergleich der unterschiedlichen Algorithmen der Untergrundkorrektur am Bei- spiel einer PLS-Regression für Kupfer am <i>line</i> -System. . . . .	88
4.11	Vergleich der Reihenfolge der Datenvorverarbeitung am Beispiel einer PLS- Regression für Kupfer am <i>line</i> -System. . . . .	89
4.12	Anzahl der bei den PCR- und PLS-Regressionen verwendeten latenten Variablen.	90
4.13	Analytische Güteziffern der PCR-Kalibrierungen. . . . .	92
4.14	Analytische Güteziffern der PLS-Kalibrierungen. . . . .	92
4.15	Ergebnisse der Validierung bei 3 m s <sup>-1</sup> . . . . .	93
4.16	Richtigkeit der Sortierung realer Proben bei 3 m s <sup>-1</sup> . . . . .	94
4.17	Chemische Zusammensetzung einzelner Gruppen in Gewichtsprozent bei der Analyse realer Proben. . . . .	95
4.18	Verwendete Geräte. . . . .	97
4.19	Analytische Güteziffern des Zielgeräts bei der Verwendung von real aufgenom- menen Spektren. . . . .	101

4.20	Analytische Güteziffern des Zielgeräts nach der Übertragung der Spektren von einem Ursprungsgerät. . . . .	101
4.21	Analytische Güteziffern des Zielgeräts nach der Übertragung der Spektren von einem Ursprungsgerät und deren Korrektur. . . . .	104
4.22	Analytische Güteziffern des Zielgeräts nach der Übertragung der Spektren von einem Ursprungsgerät bei der Verwendung eines unabhängigen Probensets. . .	105
4.23	Analytische Güteziffern des Zielgeräts nach der Übertragung der Spektren aus der Datenbank. . . . .	107
4.24	Analytische Güteziffern des Zielgeräts nach der Übertragung der Spektren aus der Datenbank und Korrektur der Methoden bei der Analyse der Kalibrierproben.	109
4.25	Analytische Güteziffern des Zielgeräts nach der Übertragung der Spektren aus der Datenbank und Korrektur der Methoden bei der Analyse eines unabhängigen Probensets. . . . .	110
4.26	Chemische Zusammensetzung einzelner sortierter Fraktionen, ausgewertet mit der Methode, welche nach der Übertragung der Spektren von einem einzelnen Ursprungsgerät erstellt wurde. . . . .	111
4.27	Chemische Zusammensetzung einzelner sortierter Fraktionen, ausgewertet mit der Methode, welche nach der Übertragung der Spektren aus der Datenbank erstellt wurde. . . . .	112
7.1	Bei der Plasmacharakterisierung verwendete Fe I Emissionslinien und zugehörige Konstanten. . . . .	133
7.2	Analytkonzentrationen in BAS Standardreferenzmaterialien in Gewichtsprozent (niedriglegierte Stähle). . . . .	134
7.3	Analytkonzentrationen in Aluminiumproben der BAM und der Apex Smelting Company in Gewichtsprozent. . . . .	134
7.4	Analytkonzentrationen in Aluminiumproben des Hamburger Aluminiumwerks in Gewichtsprozent. . . . .	135
7.5	Analytkonzentrationen in verwendeten realen Proben in Gewichtsprozent. . . .	136

# 1 Einleitung

Steigender Bedarf der Gesellschaft sowie beschränkte Verfügbarkeit der nicht erneuerbaren Ressourcen führen zu dem Effekt, der als Rohstoffknappheit bekannt ist. Eine der Möglichkeiten, diese zu minimieren, besteht darin, den Abfall oder Teile davon aufzuarbeiten oder zu verwerten, was als Recycling bezeichnet wird. Hierbei wird zwischen zwei Arten der Verwertung unterschieden. Zum einen tritt oft das Problem auf, dass das recycelte Material wie zum Beispiel Kunststoff die ursprüngliche Qualität nicht erreicht, was als Downcycling bezeichnet wird.<sup>[1]</sup> Beim sogenannten Upcycling werden dagegen Sekundärrohstoffe gewonnen, die erneut für die Produktion hochwertiger Werkstoffe in der ursprünglichen Qualität eingesetzt werden können.

Einer der Rohstoffe, der sich beliebig oft und ohne Qualitätsverlust wiederverwerten lässt, ist Aluminium und seine Legierungen.<sup>[2]</sup> Durch einfaches Umschmelzen der verwerteten Produkte können aus den verwerteten Materialien neue Produkte in derselben Qualität hergestellt werden. Zusätzlicher Vorteil hierbei ist, dass der Energieverbrauch bei der Herstellung von Sekundäraluminium um 95% geringer ist als bei der Gewinnung von Bauxit und der Herstellung von Primäraluminium mittels Schmelzflusselektrolyse. Dies führt zu einer extrem hohen Reduktion der Produktionskosten. Dadurch ist auch die Umweltbelastung deutlich geringer. Aus diesen Gründen werden bereits heute bis zu 40% des Aluminiums und seiner Legierungen weltweit recycelt, wobei die Tendenz, wie in Abbildung 1.1 erkennbar, steigt.<sup>[3]</sup>



**Abb. 1.1:** Weltweite Aluminiumproduktion.<sup>[4]</sup>



Beim Recycling von Aluminium können sowohl Produktionsabfälle als auch bereits verwertete Produkte eingesetzt werden. Die Voraussetzung für das Upcycling ist allerdings das Vorliegen einer reinen Aluminiumfraktion, was nicht immer der Fall ist. Deswegen kommt es in diesem Recyclingbereich oft zum Downcycling. Dabei werden Aluminiumlegierungen mit hohem Aluminiumgehalt, wie zum Beispiel die 1000er-Gruppe der Aluminiumknetlegierungen, zusammen mit anderen Legierungen umgeschmolzen, so dass sich dadurch die chemische Zusammensetzung und damit auch die Qualität sich ändern. Eine Maßnahme gegen derartiges Downcycling wäre der Einsatz einer Sortiertechnik, welche die Legierungsgruppen nach der chemischen Zusammensetzung unterscheiden kann. Allerdings gibt es zurzeit keine geeignete Technologie, die es ermöglicht, beziehungsweise die auch unter wirtschaftlichen Aspekten einsetzbar wäre.

Als eine mögliche Lösung bei der Sortierung von Aluminiumabfällen nach der chemischen Zusammensetzung sind Sensoren auf Basis der laserinduzierten Plasmaspektroskopie (LIBS, *laser-induced breakdown spectroscopy*) vorstellbar. LIBS ist eine schnelle mikroanalytische Technik mit einer sehr hohen Multielementkapazität, mit der Proben aller Aggregatzustände berührungslos und ohne Probenvorbereitung untersucht werden können.<sup>[5]</sup>

Bereits im Jahr 1990 wurden die ersten LIBS-Sortiersysteme vorgestellt und patentiert, die als Sensoren im Recyclingbereich eingesetzt werden sollten.<sup>[6]</sup> Allerdings hatten diese Sensoren eine Reihe von Nachteilen. So war zum Beispiel die Repetitionsrate des Lasers gering, was einen negativen Einfluss auf die Genauigkeit der Analysen bei einer Förderbandgeschwindigkeit von  $3 \text{ m s}^{-1}$  hatte. Solche hohen Förderbandgeschwindigkeiten sind typisch für den Recyclingbereich, da ein möglichst hoher Materialdurchsatz angestrebt wird.<sup>[7]</sup> Ferner wurden bei diesen Systemen wartungs- und kostenintensive Laser und Spektrometer eingesetzt. Somit waren diese Sensoren nur bedingt in der Industrie einsetzbar. Im Laufe der letzten Jahrzehnte wurden allerdings neue kostengünstige Laserquellen und Detektoren entwickelt, so dass dieses Thema dank der hohen Nachfrage nach Onlinemesssystemen, die eine quantitative Analyse der Elementgehalte ermöglichen, weiterhin ein Gegenstand der aktuellen Forschung und Entwicklung ist.

## 2 Zielsetzung der Arbeit

Im Rahmen dieser Arbeit sollen LIBS-Systeme unter Verwendung von Lasern mit hohen Repetitionsraten speziell in Hinblick auf deren Einsatz bei der Online-Analyse der Materialströme in Recyclingprozessen am Beispiel der Sortierung von Aluminiumlegierungen untersucht werden. Für die genaue Untersuchung der Eignung solcher Systeme für die Online-Analyse der Aluminiumlegierungen ist eine systematische Untersuchung der Abhängigkeiten zwischen den analytischen Güteziffern solcher LIBS-Systeme und den laserspezifischen Parametern wie zum Beispiel der Repetitionsrate erforderlich. Gleichzeitig soll hierbei ein neuartiger kompakter Echelle-Spektrograph für die Detektion der emittierten Strahlung untersucht werden.

Ferner soll ein Prototyp für die Online-Analyse verschiedener Aluminiumlegierungen, welche mit Geschwindigkeiten von bis zu  $3 \text{ m s}^{-1}$  auf einem Förderband bewegt werden, entwickelt und untersucht werden. Bei der Entwicklung soll der Schwerpunkt vor allem auf den Einsatz eines solchen Systems in industrieller Umgebung gelegt werden, so dass dadurch maximal mögliche Robustheit gewährleistet ist. Hierbei soll sowohl auf die Wahl der Hardwarekomponenten als auch auf die Entwicklung robuster Kalibrierstrategien geachtet werden, um einen erfolgreichen Einsatz in der industriellen Umgebung zu garantieren.

Zusätzlich sollen auch unterschiedliche gängige Kalibrierstrategien untersucht und optimiert werden, so dass die Online-Analyse bei einer Förderbandgeschwindigkeit von  $3 \text{ m s}^{-1}$  mit maximal möglicher Präzision und Richtigkeit erfolgt. Auch die Kalibrierung soll ausreichend robust sein, um bei der Analyse von kontaminierten Proben eingesetzt zu werden. Das entwickelte System soll anschließend bei der Sortierung realer Proben wie zum Beispiel Sekundärschrotten validiert werden.

Im Rahmen der Vorbereitung auf die Serienproduktion solcher Sensoren soll eine Strategie entwickelt werden, um die Kalibrierung von einem Gerät auf das andere zu übertragen, um den experimentellen Aufwand sowie Kosten bei der Kalibrierung und Validierung solcher Systeme zu minimieren.

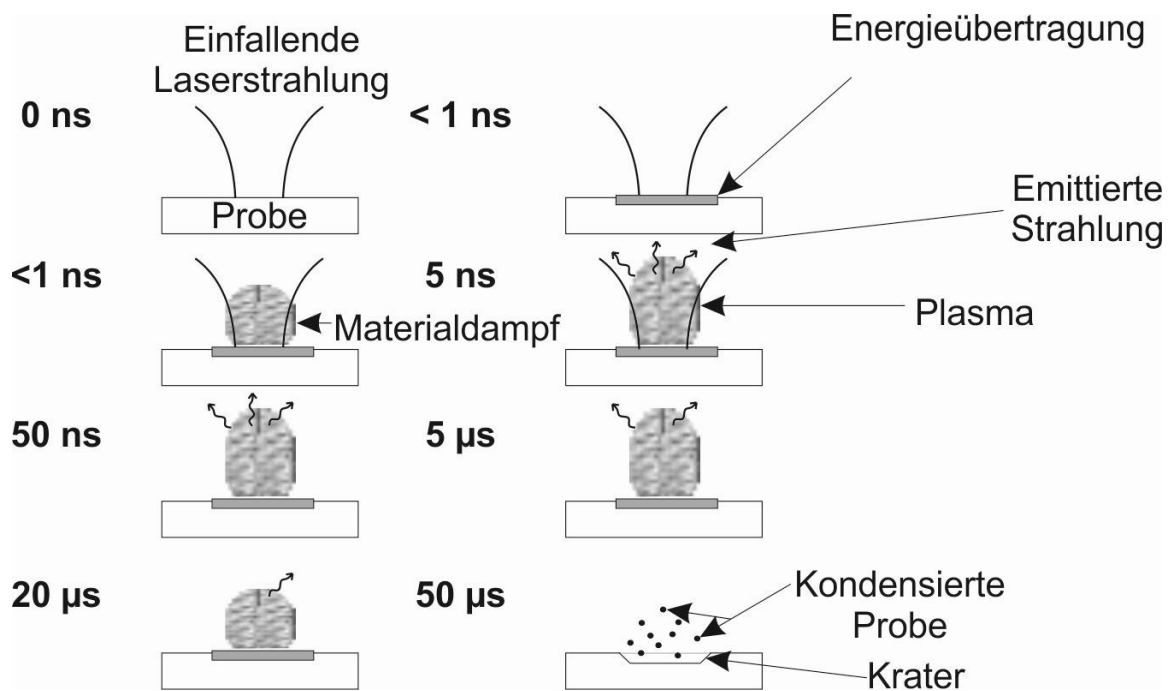


## 3 Theoretische Grundlagen

### 3.1 Grundlagen der laserinduzierten Plasmaspektroskopie

LIBS ist eine Art der Atomemissionsspektroskopie, bei der es durch die Fokussierung eines kurzen Laserpulses zur Verdampfung, Dissoziation, Anregung und partiellen Ionisation des Materials kommt.<sup>[5, 8, 9]</sup> Generell hängen die Vorgänge bei der Ablation von den Eigenschaften des Lasers wie zum Beispiel Wellenlänge oder Pulslänge ab und werden im Detail im weiteren Verlauf behandelt. Im Allgemeinen werden durch die Fokussierung der Laserstrahlung Strahlintensitäten im Bereich von einigen  $\text{GW cm}^{-2}$  im Fokuspunkt erreicht, so dass die für die Zündung eines Plasmas notwendige Schwelle überschritten wird.

Die einzelnen Vorgänge bei der Wechselwirkung des Lasers mit dem Material sind in Abbildung 3.1 dargestellt. In der Anfangsphase kommt es zu einer Absorption der Laserstrahlung, welche dabei in thermische Energie umgewandelt wird. Bei einer ausreichend hohen Energiemenge kommt es lokal zu einer Explosion der Oberfläche und damit zu Materialabtrag (Laserablation). Dabei werden einige 100 Pikogramm bis einige Mikrogramm des erhitzten Materials teilweise verdampft, so dass es zur Bildung eines Ablationskraters kommt, der einige nm bis  $\mu\text{m}$  tief sein kann.<sup>[10, 11]</sup>



**Abb. 3.1:** Einzelne Phasen der laserinduzierten Plasmen.<sup>[9]</sup>

Anschließend wird das verdampfte Material durch die Laserstrahlung weiter erhitzt, so dass hierbei die Temperaturen von bis zu 100 000 K erreicht werden. Unter diesen Bedingungen kommt es zur Dissoziation, Anregung und partiellen Ionisation des verdampften Materials. Die freien Elektronen werden in dieser Phase weiter erhitzt und setzen durch Stöße weitere Elektronen frei. Das Plasma beginnt sich auszubreiten und abzukühlen. Am Anfang dieser Abkühlung wird unspezifische Kontinuum- und Bremsstrahlung emittiert, die einen hohen spektralen Untergrund erzeugt (Abbildung 3.2). Dieser Untergrund kann bei der Detektion ausgeblendet werden, um optimale Signal-zu-Untergrund- und Signal-zu-Rausch-Verhältnisse zu erhalten.

In der nächsten Phase kühlt sich das Plasma auf 10000-20000 K ab und es wird element-spezifische Strahlung emittiert. Am Anfang werden abhängig von den Lasereigenschaften Ionenlinien beobachtet. Im späteren Verlauf dominieren Emissionslinien der neutralen angeregten Atome. Zum Schluss kann es zur Bildung verschiedener Molekülradikale kommen, welche ebenfalls spezifische Strahlung emittieren können. Somit können durch die gezielte Wahl des Startpunktes der Messung sowie der Dauer der Messung die Informationen über verschiedene Spezies erhalten werden und damit auch verschiedene Aussagen über die Probe getroffen werden. Wird keine weitere Energie hinzugefügt, so erlischt das Plasma abhängig von der Anregungsquelle nach 1 bis 30  $\mu$ s.<sup>[5]</sup>

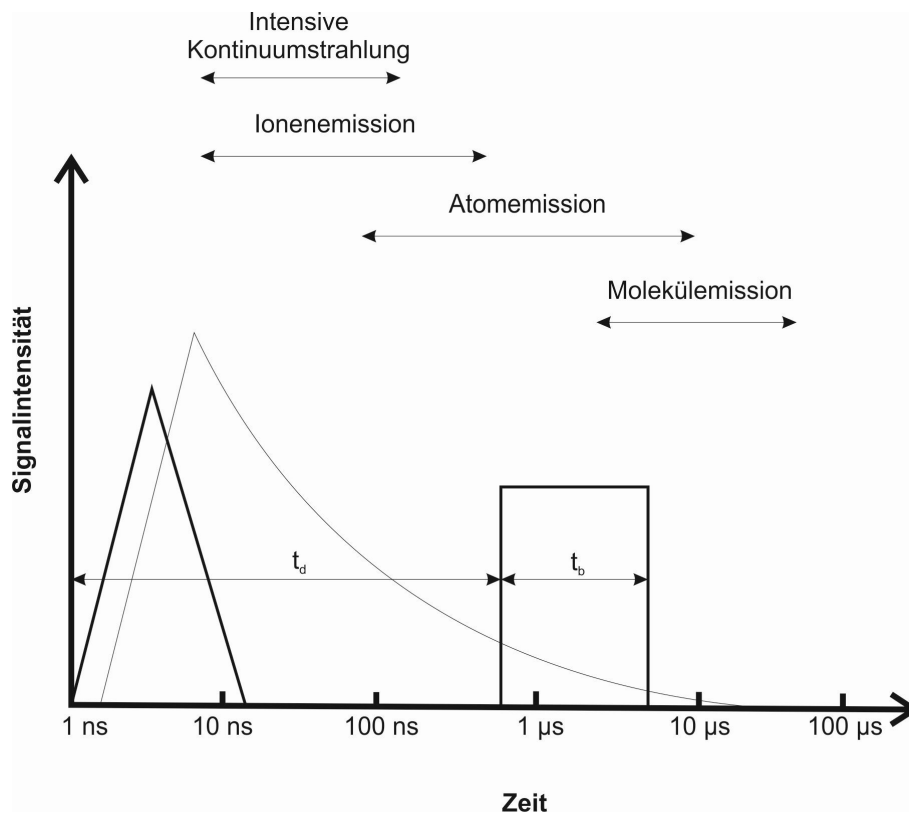


Abb. 3.2: Zeitlicher Verlauf der laserinduzierten Plasmen.<sup>[5]</sup>

### 3.2 Plasmacharakterisierung

Die Verdampfung, Dissoziation, Anregung und Ionisierung der Analyte erfolgt bei LIBS in einem Plasma. Bei all diesen Vorgängen handelt es sich um Reaktionen, die von der thermischen Energie und somit auch von der Temperatur des Plasmas abhängig sind. Deswegen ist letztere eine wichtige Eigenschaft, die bei der Modellierung der Plasmen, bei der Beschreibung der Vorgänge im Plasma und beim Vergleich unterschiedlicher Plasmaquellen untereinander verwendet wird. Im Bereich der Plasmaphysik wird in der Regel zwischen der kinetischen Gastemperatur, Rotations-, Anregungs-, Ionisations- und Elektronentemperatur unterschieden, die bei der Beschreibung des Besetzungsgrades verschiedener Spezies verwendet werden können.<sup>[12, 13]</sup> Auf dem Gebiet der laserinduzierten Plasmaspektroskopie wird in der Regel nur die Anregungstemperatur der Elektronen ( $T_{exc}$ ) ermittelt, da von einem thermodynamischen Gleichgewicht ausgegangen wird.

Bei einem vollständigen thermodynamischen Gleichgewicht liegt ein abgeschlossenes System vor.<sup>[14]</sup> Dieser Zustand ist stationär und kann durch wenige makroskopische Zustandsgrößen beschrieben werden, da in diesem Fall eine einheitliche Temperatur und ein einheitlicher Druck herrschen. Die analytischen Plasmen stehen allerdings in der Regel in Wechselwirkung mit der Umgebung. Dadurch treten Effekte wie Temperaturgradient, Strahlung und Wärmeleitung auf, so dass das System sich nicht mehr im vollständigen thermischen Gleichgewicht befindet.

Es ist jedoch möglich, dass sich ein lokaler Bereich des Plasmas im Gleichgewicht befindet.<sup>[14]</sup> Dieser Zustand wird als lokales thermodynamisches Gleichgewicht bezeichnet (LTE, *local thermodynamic equilibrium*). In diesem Zustand dominieren Stoßprozesse wie Anregung und Relaxation durch Elektronen und angeregte Atome und nicht Strahlungsprozesse wie Emission und Absorption. Dadurch kann sich das Gleichgewicht im System nach dem Energietransfer schnell wieder einstellen. Für einen derartigen Zustand ist ein Minimum an Elektronendichte  $n_e$  notwendig. Dieser minimale Wert kann empirisch über das sogenannte McWhirter-Kriterium berechnet werden:<sup>[15]</sup>

$$n_e \geq 1.6 \cdot 10^{12} T_{exc}^{0.5} (E_k - E_i)^3 \text{ cm}^{-3}, \quad (3.1)$$

wobei  $T_{exc}$  die Plasmatemperatur und  $(E_k - E_i)$  die höchste Energiedifferenz sind.

In diesem Zustand besitzen alle Teilchen in guter Näherung Maxwell-Geschwindigkeitsverteilungen derselben Plasmatemperatur. Diese Temperatur beschreibt auch die Ionisations- und Anregungszustände von Atomen und Ionen. Die Energieverteilung ist im LTE-Zustand durch die Boltzmann-Statistik gegeben, so dass die Besetzung der einzelnen angeregten Zustände durch folgende Gleichung beschrieben werden kann:<sup>[16]</sup>

$$n_{i,s} = \frac{g_i}{U(T)} n_s e^{-E_i/kT} \quad (3.2)$$

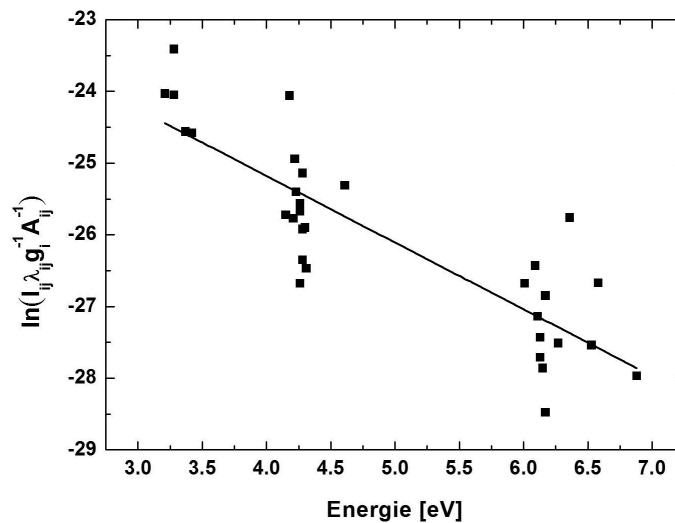
Hier ist  $n_{i,s}$  die Besetzungsdichte des angeregten Zustandes  $i$  mit dem statistischen Gewicht  $g_i$  und der Energie  $E_i$ ,  $n_s$  die gesamte Teilchendichte,  $k$  die Boltzmann-Konstante und  $U(T)$  ist die Zustandssumme bei gegebener Temperatur. Durch die Verwendung dieser Gleichung ergibt sich für die Intensität der emittierten Strahlung  $I_{ij}$  beim Übergang aus dem angeregten Zustand  $i$  bei einem optisch dünnen Plasma folgender Zusammenhang:

$$I_{ij} = n_{i,s} A_{ij} = \frac{h c A_{ij} g_i}{\lambda_{ij} U(T)} n_s e^{-E_i/kT} \quad (3.3)$$

Hier ist  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum,  $c$  die Lichtgeschwindigkeit und  $A_{ij}$  die Übergangswahrscheinlichkeit für den Übergang mit der Wellenlänge  $\lambda_{ij}$ . Durch die Linearisierung der Gleichung 3.3 ergibt sich folgende Gleichung:

$$\ln \frac{I_{ij}}{g_i A_{ij}} = \ln \frac{n_s}{U(T)} - \frac{E_i}{kT} \quad (3.4)$$

Diese Gleichung zeigt, dass die Auftragung von  $\ln \frac{I_{ij}}{g_i A_{ij}}$  gegen  $E_i$  für verschiedene Emissionslinien eine Gerade mit der Steigung  $m = -1/kT$  ergibt, aus der die Anregungstemperatur bestimmt werden kann. Eine derartige Auftragung ist in Abbildung 3.3 dargestellt und wird als Boltzmann-Plot bezeichnet. Aus der Standardabweichung der Steigung kann anschließend mit Hilfe des Gaußschen Fehlerfortpflanzungsgesetzes der Fehler der ermittelten Temperatur berechnet werden.



**Abb. 3.3:** Beispiel eines Boltzmann-Plots, gemessen mit dem Aufbau aus dem Kapitel 4.1.

Nachteilig an dieser Methode ist die Tatsache, dass die notwendigen Konstanten relativ ungenau sind, so dass die ermittelten Temperaturwerte ebenfalls ungenau sind. Eine Verbesserung der Genauigkeit kann zum Beispiel durch die Verwendung einer höheren Anzahl an Emissionslinien erreicht werden. Allerdings soll hierbei darauf geachtet werden, dass die Emissionslinien in einem möglichst engen spektralen Bereich liegen, in dem die Transmissionseigenschaften der Optik und die Empfindlichkeit des Detektors ähnlich sind.<sup>[12]</sup> Alternativ kann beim Boltzmann-Plot mit Emissivitäten anstatt Intensitäten gerechnet werden.<sup>[5]</sup>



Ferner besteht die Möglichkeit, auch Ionenlinien in die Berechnung mit einzubeziehen, indem die Boltzmann-Gleichung mit der Saha-Gleichung, welche den Zusammenhang zwischen dem Ionisationsgrades eines Gases und der Temperatur im thermodynamischen Gleichgewicht beschreibt, kombiniert wird.<sup>[17]</sup> Auf diese Art ermittelte Temperaturen werden in der Regel als Ionisationstemperaturen bezeichnet und bei einer vollständigen Charakterisierung einer Plasmaquelle ermittelt.<sup>[18]</sup> Im Bereich der LIBS-Forschung wird diese Temperatur auf Grund der Annahme von LTE der Anregungstemperatur gleichgesetzt.

Die Bestimmung der Elektronendichte, welche für die Annahme des McWhirter-Kriteriums benötigt wird, erfolgt in der Regel mit Hilfe der Linienverbreiterung  $\Delta\lambda$ .<sup>[12]</sup> Meist werden hierfür die Wasserstofflinien der Balmer-Serie verwendet, da diese gut charakterisiert sind und Wasserstoffspezies infolge der Dissoziation von Wasser aus der Atmosphäre im Plasma vorhanden sind.<sup>[19]</sup> Die Gesamtverbreiterung einer Spektrallinie setzt sich aus der Stark-Verbreiterung, der natürlichen Linienverbreiterung, der Resonanzverbreiterung, der van-der-Waals-Verbreiterung, der Dopplerverbreiterung sowie der instrumentellen Verbreiterung zusammen.<sup>[20]</sup> Für die Bestimmung der Elektronendichte ist jedoch nur die Stark-Verbreiterung maßgeblich. Diese kommt durch den sogenannten Stark-Effekt zustande, der auf der Aufspaltung der Energieniveaus der Atome infolge der Wechselwirkung mit den elektrischen Feldern der Elektronen beruht.

Um die Starkverbreiterung möglichst genau zu ermitteln, muss die tatsächlich beobachtete Verbreiterung korrigiert werden. Bei der Korrektur werden meist nur die Dopplerverbreiterung sowie die instrumentelle Verbreiterung berücksichtigt. Die restlichen Verbreiterungen besitzen keinen signifikanten Einfluss auf die Ergebnisse.<sup>[21]</sup> Bei der Diagnostik der laserinduzierten Plasmen wird allerdings von der Annahme ausgegangen, dass die meisten dieser Verbreiterungen gering sind und die Linienverbreiterung in etwa der Starkverbreiterung entspricht.<sup>[5]</sup> Somit kann aus der Halbwertsbreite einer Emissionslinie die Elektronendichte mit Hilfe folgender Gleichung ermittelt werden:<sup>[19]</sup>

$$\Delta\lambda = \Delta\lambda_{\text{Stark}} = 2w \frac{n_e}{10^{16}} \quad (3.5)$$

Hierbei ist  $w$  die tabellierte Halbwertsbreite der Linie für verschiedene Elektronendichten und Temperaturen und kann aus verschiedenen Tabellenwerken entnommen werden.<sup>[22, 23]</sup>

### 3.3 Instrumenteller Aufbau

Im Allgemeinen besteht ein LIBS-System aus einem Laser, der als Anregungsquelle fungiert. Dessen Strahlung wird mit Hilfe der optischen Bauelemente auf die Probe fokussiert. Anschließend wird die emittierte Strahlung mittels Sammeloptik zum Spektrometer geleitet, dort spektral zerlegt und mittels eines Detektors digitalisiert. Jedes dieser Elementen wird im Folgenden kurz vorgestellt.

#### 3.3.1 Anregungsquellen

Der Laser als Anregungsquelle hat eine entscheidende Bedeutung für die LIBS. Besonders häufig wurden blitzlampengepumpte Festkörperlaser (FLPSS, *flash lamp pumped solid state laser*) eingesetzt.<sup>[24, 25]</sup> In der Regel wird bei diesem Lasertyp Neodym-dotiertes Yttrium-Aluminium-Granat (Nd:YAG) als aktives Medium verwendet. Hierbei handelt es sich um ein Vier-Niveau-System, welches bei 1064 nm emittiert. Die FLPSS-Laser haben den Vorteil, dass sie eine sehr hohe Pulsenergie besitzen und relativ einfach vervielfacht werden können. Allerdings sind sie relativ wartungs- und kostintensiv und haben einen niedrigen Wirkungsgrad von ca. 5%, weshalb eine intensive Wasserkühlung notwendig ist.

Die Entwicklung von günstigen Laserdioden ermöglichte deren Einsatz als Pumpquelle und führte zur Entwicklung sogenannter diodengepumpter Festkörperlaser (DPSS, *diode pumped solid state laser*), welche 1988 von Byer vorgestellt wurden.<sup>[26]</sup> Sie besitzen gegenüber FLPSS-Lasern wesentlich höhere Repetitionsraten von bis zu mehreren hundert Kilohertz, bessere Strahlqualität, längere Betriebszeit und bessere Stabilität.<sup>[27]</sup> Zusätzlich haben DPSS-Laser einen deutlich höheren Wirkungsgrad von bis zu 25%, weshalb eine Luftkühlung ausreichend ist. Dagegen ist die Pulsenergie wesentlich geringer und liegt in der Regel im mJ-Bereich. Trotz dieser geringen Pulsenergie wurden solche Laser seit dem ersten Einsatz durch Bette und Noll<sup>[28]</sup> mehrmals erfolgreich als Anregungsquellen für LIBS eingesetzt und es konnte auch gezeigt werden, dass LIBS mit einem DPSS-Laser als Anregungsquelle bessere Nachweisgrenzen und Stabilität besitzt, als mit einem FLPSS-Laser.<sup>[29]</sup>

Eine weitere Form der Festkörperlaser sind die sogenannten Faserlaser.<sup>[30]</sup> Hier agiert der dotierte Kern einer Glasfaser als aktives Medium und wird von einer oder mehreren Di-

oden gepumpt. Im Gegensatz zu DPSS haben Faserlaser eine noch höhere Lebensdauer, sehr hohen Wirkungsgrad und verwenden noch günstigere Pumpdioden.<sup>[27]</sup> Allerdings ist die Leistung durch nichtlineare Effekte begrenzt und es kann zu einer Zerstörung der Faser bei zu hohen Leistungen kommen. Durch die Verwendung solcher Laser als Anregungsquellen werden selbst bei sehr kurzen Integrationszeiten Nachweisgrenzen im unteren ppm-Bereich erreicht, so dass dieser Lasertyp ideal für die industrielle Anwendung der LIBS ist.<sup>[31]</sup>

Eher selten werden weitere Lasertypen wie zum Beispiel Microchip-<sup>[32]</sup>, Farbstoff-<sup>[33]</sup>, Titan:Sapphir-<sup>[34]</sup>, Excimer-<sup>[35]</sup> oder CO<sub>2</sub>-Laser<sup>[36]</sup> als Anregungsquellen eingesetzt. Der Grund, weshalb so eine Vielzahl von Lasern als Anregungsquellen bei LIBS eingesetzt werden können, ist die Tatsache, dass die Wahl des Lasers entscheidend für den Erfolg der entsprechenden Anwendung ist. Das liegt daran, dass viele Laserparameter wie Strahlqualität, Pulsenergie und -dauer, Repetitionsrate und Wellenlänge der Laserstrahlung einen Einfluss auf die Leistungsfähigkeit eines LIBS-Systems haben. Deswegen müssen diese für jede spezielle Anwendung optimal gewählt werden.

Je besser die Strahlqualität des Lasers, desto besser kann der Laserstrahl auf der Probenoberfläche fokussiert werden. Dadurch können die Strahlintensitäten von mehreren GW cm<sup>-2</sup> erreicht werden, so dass die Schwelle für die Plasmazündung überschritten wird. Eine Zunahme der Strahlintensität führt zu einem höheren Materialabtrag, was sich positiv auf die Empfindlichkeit auswirkt, wie zum Beispiel bei der Laserablation in Kombination mit Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma beobachtet wurde.<sup>[37]</sup> Zusätzlich führt eine Erhöhung der Strahlintensität zu einer Zunahme der Elektronendichte und der Temperatur.<sup>[38]</sup> Dadurch werden auch höhere energetische Zustände angeregt. Desweiteren werden bei hohen Strahlintensitäten für unterschiedlich angeregte Zustände ähnliche Zerfallszeiten beobachtet.<sup>[39]</sup> Allerdings tritt bei hohen Strahlintensitäten eine Sättigung auf.<sup>[38]</sup>

Ein weiterer wichtiger Faktor, der die Ablation und Plasmaeigenschaften beeinflusst, ist die Wellenlänge des Lasers. Bei der weit verbreiteten Anregung mit Infrarotstrahlung wird die Strahlung in der Regel vom Plasma absorbiert, da die Frequenz der Anregungsstrahlung die Plasmafrequenz nicht erreicht. Dadurch wird das Plasma weiter aufgeheizt, so dass der Materialabtrag zum Teil durch thermische Wechselwirkung zwischen der Plasma und der Probenoberfläche erfolgt. Bei der Anregung mit UV-Strahlung ist das Plasma dagegen transmittierend, so dass die Ablation überwiegend durch die Wechselwirkung der Laserstrahlung mit der Probe

verursacht wird. Dies führt, anders als bei Anregung mit der IR-Strahlung, zur Ausbildung von tiefen, klar definierten Ablationskratern.

Auch die Länge des Laserpulses hat einen Einfluss auf die Kraterbildung und Ablation, da es bei üblichen Pulslängen im ns-Bereich zur Ausbreitung der thermischen Energie in der Probe kommt, wobei auch hier die thermische Leitfähigkeit der Probe einen Einfluss hat. Zusätzlich müssen bei der Wahl der Anregungswellenlänge auch Eigenschaften der Probe wie zum Beispiel Absorption oder Reflexionsgrad berücksichtigt werden.

#### 3.3.2 Optische Komponenten

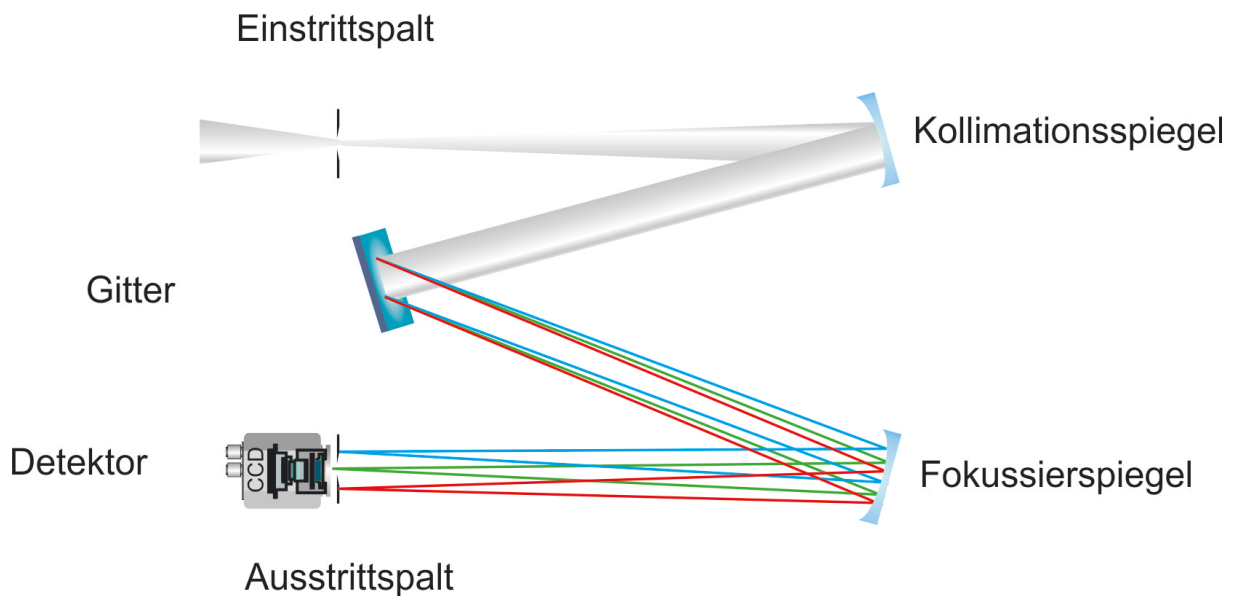
Für die Fokussierung und Beobachtung der emittierten Strahlung können verschiedene Linsen oder Spiegel eingesetzt werden. Bei der Verwendung von Linsen werden Abbildungsfehler wie chromatische Aberration beobachtet, da unterschiedliche Wellenlängen infolge der Abhängigkeit des Brechungsindex von der Wellenlänge auch unterschiedliche Brennweiten besitzen.<sup>[40]</sup> Dieses Problem kann durch die Verwendung von unterschiedlichen Spiegeln gelöst werden. Bei der Verwendung von Interferenzspiegeln muss allerdings die Wellenlängenabhängigkeit der Transmission beachtet werden. Bei den seitlich angebrachten Spiegeln treten dagegen Probleme wie sphärische Aberration auf.

Die einfachste Möglichkeit ist die Abbildung des Plasmas auf dem Eintrittsspalt des Detektors. Diese Anordnung ist in der industriellen Prozessanalytik allerdings wegen des notwendigen geringen Abstandes zwischen dem Plasma und dem Detektor nicht einsetzbar. Daneben ermöglicht die Verwendung von optischen Fasern eine große Flexibilität bei der Entwicklung neuer Systeme, da die emittierte Strahlung in diesem Fall an einen weit entfernten Ort geleitet werden kann. Das ermöglicht den Einsatz von LIBS in gefährlichen Umgebungen wie zum Beispiel bei der Analyse von Glasschmelzen.<sup>[41]</sup> In derartigen Anwendungen wird allerdings die Leistungsfähigkeit des Systems durch die Eigenschaften der Faser wie zum Beispiel Transmission oder Länge bestimmt.<sup>[40]</sup>

#### 3.3.3 Spektrometer

Für die spektrale Zerlegung des emittierten Lichts werden bei der LIBS in der Regel Gittermonochromatoren<sup>[42, 43]</sup> oder Echelle-Spektrographen<sup>[44–46]</sup> eingesetzt. Weitere Systeme wie Pashen-Runge-Spektrometer<sup>[10, 47]</sup> oder akustooptische Modulatoren<sup>[48]</sup> finden dagegen eher selten Einsatz. In der Literatur gibt es eine Vielzahl an Studien zum Vergleich unterschiedlicher Systeme.<sup>[49–51]</sup> Im Allgemeinen ist die Wahl des Spektrometers jedoch abhängig von der jeweiligen Anwendung.

Der schematische Aufbau eines Czerny-Turner-Monochromators ist in Abbildung 3.4 dargestellt.<sup>[12]</sup> Die emittierte Strahlung wird auf einen Eintrittsspalt fokussiert und anschließend an einem Konkavspiegel (Kollimator) parallelisiert. Danach wird die Strahlung an einem drehbaren Gitter gebeugt und durch einen zweiten Spiegel (Kollektor) auf den Detektor fokussiert.

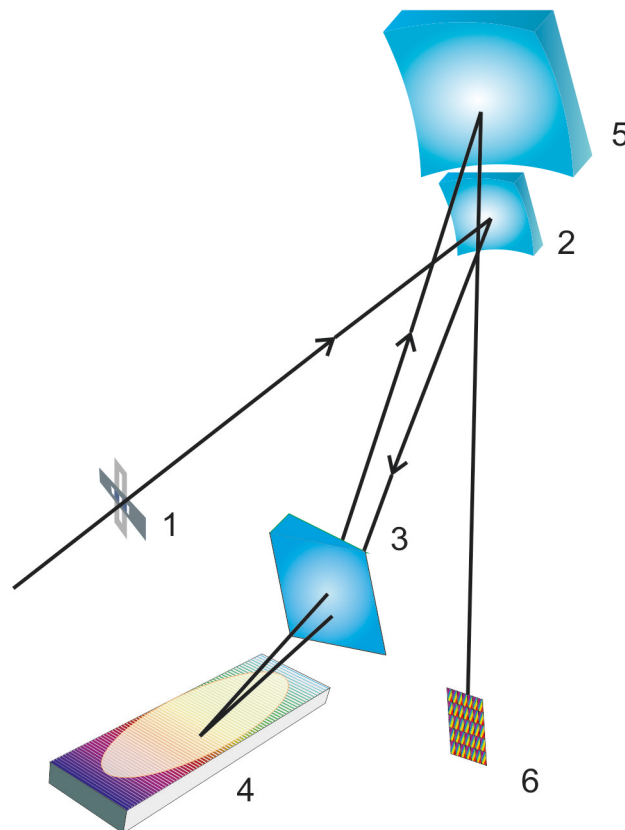


**Abb. 3.4:** Schematischer Aufbau eines Czerny-Turner-Spektrometers.<sup>[12]</sup>

Czerny-Turner-Monochromatoren können mit einer Vielzahl an Detektoren betrieben werden. Sie besitzen ein vergleichbar gutes Auflösungsvermögen und eine gute Transmission. Allerdings ist die Größe des simultan detektierten Spektralbereichs mit wenigen Dutzend Nanometern gering, so dass die Multielementkapazität beim Einsatz mit solchen transienten Plasmen relativ gering ist.

Ein wesentlicher Vorteil solcher Monochromatoren ist die Tatsache, dass sie miniaturisiert werden können. Solche miniaturisierte Spektrometer besitzen eine Fokallänge von unter 10 cm bei einer Auflösung von 60 pm und simultanen Spektralbereich von 45-70 nm.<sup>[52]</sup> Zusätzlich können mehrere solcher Spektrometer miteinander kombiniert werden. Dadurch kann ein breiter Spektralbereich simultan erfasst werden, was zum Beispiel beim "Chemistry & Camera"-Komplex der Mars Science Laboratory verwendet wird.<sup>[53]</sup>

Im Gegensatz zu Czerny-Turner-Monochromatoren kann mit sogenannten Echelle-Spektrographen ein breiter Spektralbereich simultan detektiert werden.<sup>[12]</sup> Zusätzlich besitzen diese eine höhere Auflösung. Der schematische Aufbau eines Echelle-Spektrographen am Beispiel der Littow-Anordnung ist in Abbildung 3.5 dargestellt. Die emittierte Strahlung wird auf einen Eintrittsspalt fokussiert und mit Hilfe einer Sammellinse auf Echelle-Gitter reflektiert. Dieses Gitter hat eine Stufenstruktur und die Stufen sind um den sogenannten Blazewinkel  $\theta_B$  gegen die Gitterfläche geneigt.



**Abb. 3.5:** Schematischer Aufbau eines Echelle-Spektrographen in Tetraederanordnung. (1): Eintrittsspalt, (2): sphärischer Kollimatorspiegel, (3): Prisma, (4): Echelle-Gitter, (5): sphärischer *camera mirror*, (6): Fokalebene.<sup>[12]</sup>

Im Gegensatz zu anderen Gittern fallen bei der Reflexion der Strahlung an einem Echelle-Gitter der Einfalls- und Reflexionswinkel nahezu zusammen und entsprechen dem Blazewinkel, so dass die Interferenzgleichung für die einzelnen Ordnungen  $n$  am Gitter mit der Gitterkonstanten  $d$  durch  $n\lambda = 2d \sin \theta_B$  gegeben ist. Die hohe Dispersion wird dabei durch den höheren Blazewinkel und höhere Ordnungen erreicht. Das Problem hierbei ist die Tatsache, dass die lineare Dispersion bei hohen Beugungsordnungen so hoch ist, dass diese sich überlagern. Deswegen ist es notwendig, die aufgetrennte Strahlung durch ein Prisma, dessen Achse orthogonal zur Gitterebene liegt, zu brechen. Dadurch wird ein zweidimensionales Spektrum erzeugt, das in ein ganz normales Spektrum umgerechnet werden kann.

#### 3.3.4 Detektoren

In der Literatur gibt es eine Reihe von Publikationen über den Einsatz verschiedener Detektoren wie Photoelektronenvervielfacher<sup>[54, 55]</sup>, CCD-Zeilen<sup>[42, 56, 57]</sup> oder CCD-Flächendetektoren<sup>[29, 31]</sup> bei LIBS und deren Vergleich.<sup>[34, 49, 50, 58, 59]</sup> Auch die Wahl des Detektors ist abhängig von der jeweiligen Anwendung. Ein wichtiger Punkt bei der Wahl des Detektors ist die Berücksichtigung seiner Quantenausbeute, die im relevanten Spektralbereich hoch sein muss. Im Allgemeinen ist der Einsatz jeden Detektors möglich. In der Regel werden allerdings Gittermonochromatoren mit CCD-Zeilen oder -Flächendetektoren, Echelle-Spektrographen mit CCD- oder CID-Flächendetektoren kombiniert. Bei den Paschen-Runge-Spektrometern werden entweder Photoelektronenvervielfacher oder CCD-Zeilen verwendet.

Ein Photoelektronenvervielfacher (PMT, *photomultiplier tube*) besteht typischerweise aus einer Photokathode und einem nachgeschalteten Sekundärelektronenvervielfacher in einem evakuierten Glaskolben. Nach der Absorption der Strahlung an der Photokathode werden durch den photoelektrischen Effekt Elektronen aus deren Oberfläche emittiert. Diese werden im elektrischen Feld beschleunigt, treffen auf weitere Elektroden und lösen dabei mehrere weitere Elektronen aus. Anschließend treffen Elektronen auf eine Anode und erzeugen ein elektrisches Signal, das proportional zur Anzahl der Photonen ist und digitalisiert werden kann.

Ein wichtiger Vorteil von Photoelektronenvervielfachern ist die Tatsache, dass diese schnell arbeiten, was für zeitaufgelöste Untersuchungen von Vorteil ist. Des Weiteren haben sie einen großen dynamischen Bereich. Zusätzlich kann durch die Wahl des Fenster- und Kathodenma-

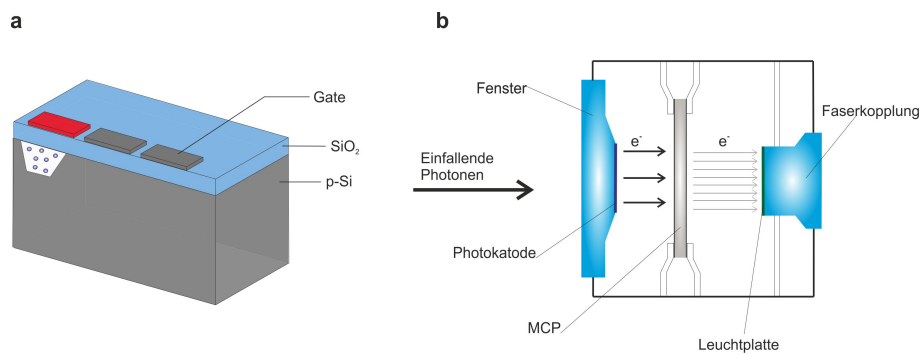
terials die Empfindlichkeit im relevanten Spektralbereich verbessert werden, weshalb diese Detektoren oft für die Detektion der Strahlung im UV-Bereich eingesetzt werden.<sup>[46, 60]</sup> Nachteilig ist allerdings die Tatsache, dass die PMT nur ein sensitives Element haben, so dass eine hohe Multielementkapazität nur durch Verwendung von mehreren nebeneinander angeordneten PMT möglich ist. Hier sind Paschen-Runge-Systeme mit bis zu 45 PMT bekannt, allerdings geht dabei der Vorteil der hohen spektralen Auflösung dieser Spektrometer verloren.<sup>[54]</sup>

CCD-Detektoren (*charge-coupled device*) ermöglichen dagegen die Detektion eines größeren Spektralbereichs der Strahlung, da hier mehrere einzelne lichtempfindliche Elemente in einem Array angeordnet werden. Zusätzlich können diese Elementen auch in einem zweidimensionalen Array angeordnet werden, weshalb sie oft in Kombination mit Echelle-Spektrographen eingesetzt werden. Sie besitzen allerdings einen deutlich geringeren dynamischen Bereich und müssen gekühlt werden, damit das Detektorrauschen minimiert wird.

Die CCD-Detektoren bestehen aus mehreren nebeneinander angeordneten Fotodioden mit Metall-Isolator-Halbleiter-Struktur (Abbildung 3.6a). Durch den inneren photoelektrischen Effekt werden im dotierten Halbleiter Elektronen und Löcher erzeugt, die durch angelegte Spannung voneinander getrennt werden. Die entstandenen Ladungen werden in einem Potentialtopf gesammelt und am Ende der Belichtung schrittweise zum Ausleseverstärker verschoben und ausgelesen. Dadurch haben CCD-Detektoren in der Regel lange Belichtungs- und Auslesezeiten. Somit ist die zeitliche Auflösung schlecht, so dass bei der Detektion auch die störende Kontinuum- und Bremsstrahlung miterfasst wird. Diese kann allerdings durch zusätzliche Komponenten wie optomechanische<sup>[29]</sup> Chopper oder akustooptische Modulatoren<sup>[61]</sup> ausgeblendet werden.

Ein Vorteil von CCD-Detektoren ist die Tatsache, dass sie mit einer Mikrokanalplatte (MCP, *micro-channel plate*) als Verstärker kombiniert werden können (Abbildung 3.6b). Solche Detektoren werden als ICCD (*intensified CCD*) bezeichnet. Bei einer MCP werden, ähnlich wie bei PMT, Elektronen emittiert und verstärkt. Anschließend treffen diese auf einen Leuchtschirm und erzeugen Photonen, welche anschließend über Faseroptiken auf einen CCD-Detektor geleitet werden. Der entscheidende Vorteil solcher Detektoren ist die Tatsache, dass MCP zeitlich sehr präzise mit extrem kurzen Belichtungszeiten im ns-Bereich gesteuert werden kann. Dadurch sind zeitaufgelöste Messungen, wie das bei LIBS oft notwendig ist, möglich.<sup>[50, 62]</sup> Die etwas höheren Kosten sind allerdings nachteilig.





**Abb. 3.6:** Schematische Darstellung eines CCD-Arrays (a) und eines ICCD-Detektors (b).<sup>[63]</sup>

## 3.4 Quantifizierung

Ein wichtiger Schritt beim Erstellen eines analytischen Verfahrens ist die Wahl eines geeigneten Quantifizierungsmodells, welches für die bestimmte analytische Fragestellung optimal geeignet ist. Der wichtigste Quantifizierungsalgorithmus auf dem Gebiet der Emissionsspektrometrie ist die univariate Kalibrierung.<sup>[64]</sup> Dieses Quantifizierungsmodell wird auch bei der LIBS häufig eingesetzt.<sup>[46, 65–68]</sup> Infolge der störenden Effekte wie zum Beispiel Selbstabsorption kommt es allerdings zu einer Verringerung des linearen dynamischen Bereichs, so dass in der Literatur oft Kalibrierungen beschrieben werden, die auf einer sehr geringen Anzahl an Kalibrierproben basieren.<sup>[66, 67]</sup> Eine Verbesserung des Arbeitsbereichs kann durch die Verwendung von nichtlinearen Kalibrierfunktionen wie quadratischen Funktionen oder Wurfelfunktionen erreicht werden.<sup>[68, 69]</sup>

Im Falle der LIBS treten bei derartigen Quantifizierungsalgorithmen zusätzlich oft Probleme wie eine geringe Genauigkeit auf. Als Ursache können unter anderem Matrixeffekte<sup>[70]</sup> oder geringe Wiederholbarkeit infolge der Puls-zu-Puls-Schwankungen des Lasers genannt werden.<sup>[5]</sup> Es gibt eine Reihe von Möglichkeiten, solche Effekte zu korrigieren, wie zum Beispiel die Normierung auf die Signalintensitäten der Linien des Matrixelements mit ähnlichen Energieniveaus<sup>[71]</sup> oder die Berücksichtigung der Saha-Boltzmann-Gleichungen.<sup>[72]</sup>

Eine weitere generelle Möglichkeit der Verbesserung der analytischen Güteziffern in der Spektrometrie ist die Verwendung von multivariaten Analysemethoden.<sup>[73]</sup> Speziell im Bereich der quantitativen Analyse bei LIBS wird oft entweder die Hauptkomponentenregression (PCR, *principal component regression*)<sup>[74–77]</sup> oder die PLS-Regression (*partial least squares*)<sup>[77–82]</sup>

eingesetzt. So konnten Gongaza *et al.* zeigen, dass die PLS-Regression zu einer deutlich besseren Genauigkeit bei der Analyse von Mn in Stählen führt, als die klassischen univariaten Methoden.<sup>[81]</sup> Ähnliche Ergebnisse wurden von Andrade *et al.* bei der Analyse von Cu, Zn, Pb, Sn und Fe in Messing beobachtet.<sup>[80]</sup> Auch bei der Verwendung von PCR konnte eine Verbesserung der analytischen Güteziffern gegenüber univariater Regression beobachtet werden.<sup>[79]</sup>

Die Frage, welche der beiden multivariaten Modelle besser ist, lässt sich anhand der Literaturdaten nicht eindeutig beantworten. Es gibt eine Reihe von Publikationen, bei denen festgestellt wurde, dass die PLS-Regression bessere Ergebnisse liefert als die PCR. Tripathi *et al.* konnten zum Beispiel bei der Bestimmung von Ce, Cr, Fe, Ni und Mo in Gläsern nicht nur zeigen, dass beide multivariate Modelle besser als lineare Regression sind, sondern auch dass die PLS-Regression zu besseren Bestimmtheitsmaß und niedrigem RMSEC führt als die PCR.<sup>[79]</sup> Solche Beobachtungen wurden nicht nur bei der LIBS sondern auch bei anderen Methoden wie Infrarot-<sup>[83]</sup>, UV-VIS-<sup>[84]</sup> oder Fluoreszenzspektroskopie<sup>[85]</sup> gemacht.

Auf der anderen Seite gibt es auch Studien, bei denen festgestellt wurde, dass beide Modelle vergleichbare Ergebnisse liefern. So konnten Yaroshchuk *et al.* zum Beispiel zeigen, dass beide Modelle vergleichbar gute Ergebnisse bei der Analyse von Eisen in Eisenerzen liefern.<sup>[82]</sup> Auch bei anderen bereits erwähnten Methoden wie Infrarot-<sup>[86]</sup>, UV-VIS-<sup>[87]</sup> oder Fluoreszenzspektroskopie<sup>[88]</sup> wurden vergleichbare Ergebnisse erzielt. Der wesentliche Unterschied zwischen den beiden Modellen bestand darin, dass die PLS-Regression in der Regel weniger latente Variablen benötigt hat, als die PCR.<sup>[82, 89]</sup>

Somit lässt sich anhand der Literatur nicht eindeutig feststellen, welche der beiden Methoden besser ist. Die Wahl des richtigen Quantifizierungsalgorithmus scheint ebenso applikationsabhängig zu sein, so dass für bestimmte Anwendungen eine Optimierung der chemometrischen Methode notwendig ist. Deswegen werden beide Methoden im Folgenden kurz vorgestellt.

### 3.4.1 Multivariate Regressionsmethoden

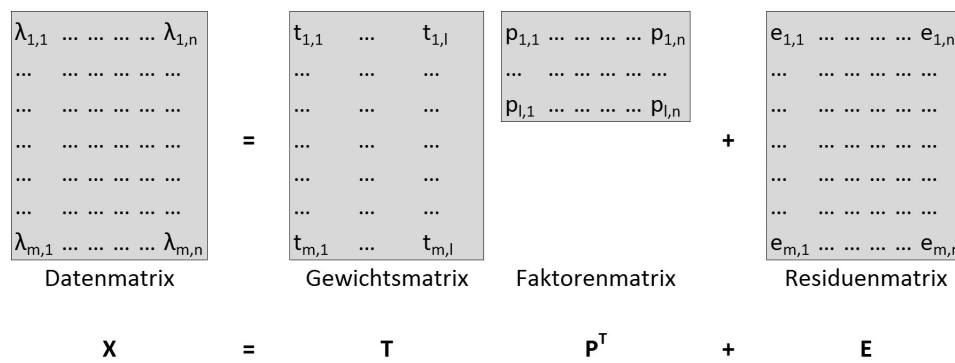
In der Regel werden in der analytischen Chemie an vielen Proben sehr viele Eigenschaften gemessen, was zu einer großen und komplexen Datenmatrix führt. Bei der univariaten Auswertung dieser können Probleme auftreten, da die Ergebnisse sich auf Grund der Komplexi-

tät widersprechen können. Genau in diesem Fall bieten multivariate Methoden einen entscheidenden Vorteil, da an der ersten Stelle eine Datenreduktion stattfindet, bei der die Originaldaten mit vielen Variablen in eine neue Datenmatrix mit wesentlich weniger neuen Variablen reduziert werden, so dass die Auswertung vereinfacht wird. Ein zusätzlicher Vorteil dieser Datenreduktion ist die Tatsache, dass bei der Transformation in die neue Datenmatrix die maximale Varianz der Originaldaten eine entscheidende Rolle spielt, so dass dadurch nur relevante Informationen berücksichtigt werden und der Einfluss des Rauschens minimiert wird. Eines der gängigen Verfahren zur Datenreduktion ist die Hauptkomponentenanalyse, welche im Folgenden kurz vorgestellt wird.

#### 3.4.2 Hauptkomponentenanalyse

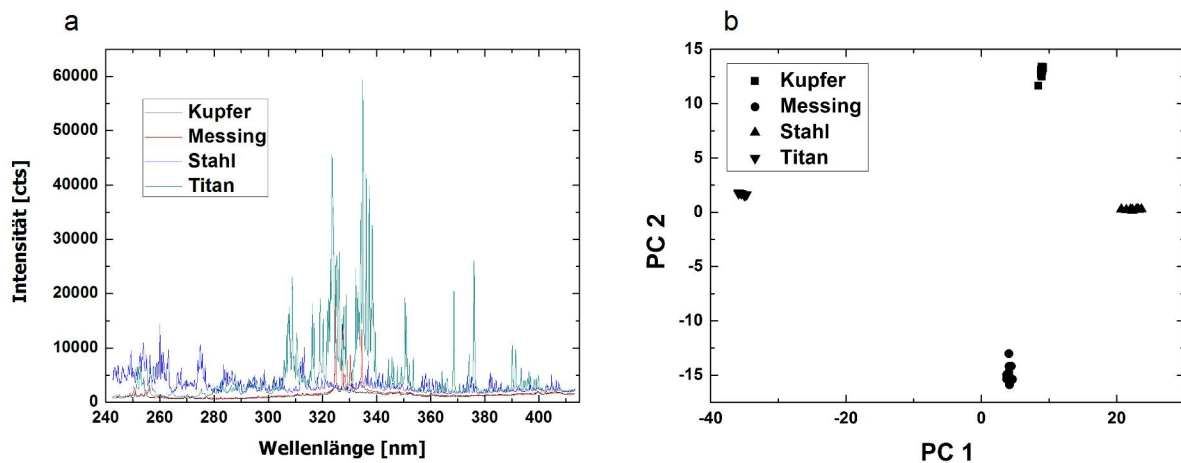
Die Hauptkomponentenanalyse (PCA, *principal component analysis*) wurde 1901 von K. Pearson vorgestellt.<sup>[90]</sup> Seitdem hat sich dieses Verfahren zu einem leistungsfähigen Verfahren der Datenreduktion für anschließende Klassifikation oder Quantifikation entwickelt. Bei der PCA wird die Ausgangsdatenmatrix  $\mathbf{X}$  nach der Mittenzentrierung in ein neues Koordinatensystem (Hauptkomponenten) projiziert, in dem die Ausgangsdaten neue Koordinaten, die sogenannten Scores  $\mathbf{T}$ , bekommen. Die Bestimmung der ersten Hauptkomponente erfolgt in Richtung der maximalen Varianz in der Ausgangsdatenmatrix zum Beispiel nach der Methode der kleinsten Quadrate, so dass dadurch der Einfluss der Bereiche ohne Information reduziert wird. Nachfolgende Hauptkomponenten werden orthogonal zur ersten Hauptkomponente gebildet. Alle Hauptkomponenten stellen somit eine Linearkombination der ursprünglichen Ausgangsdatenmatrix dar.

Die Umrechnung der Scorematrix zurück in die Ausgangsdatenmatrix erfolgt über die sogenannte Loadingsmatrix  $\mathbf{P}^T$ . Diese beschreibt alle systematischen Veränderungen der Ausgangsdatenmatrix und ist mit der Scorematrix verknüpft. Der Unterschied zwischen der Ausgangsdatenmatrix und den rücktransformierten Daten wird als Residuenmatrix  $\mathbf{E}$  bezeichnet, in der im Idealfall nur Informationen über Fehler und über das Rauschen enthalten sind. Der Zusammenhang zwischen einzelnen Matrizen ist in Abbildung 3.7 dargestellt.



**Abb. 3.7:** Schematische Darstellung der Hauptkomponentenanalyse.

Durch die PCA wird die Datenmenge deutlich reduziert, denn es werden nur so viele Hauptkomponenten ermittelt, wie für das Erreichen der vorgegebenen erklärten Varianz notwendig sind. So können zum Beispiel die Emissionsspektren der vier verschiedenen Legierungen mit 2048 Datenpunkten bereits durch die erste und zweite Hauptkomponente ausreichend beschrieben sein, um eindeutig klassifiziert zu werden, wie das in Abbildung 3.8 gezeigt ist. Dieser reduzierte Datensatz kann anschließend mit anderen chemometrischen Verfahren kombiniert werden, um entweder eine Klassifikation zum Beispiel durch anschließende Neuronale Netze oder eine Quantifizierung durch anschließende multiple lineare Regression zu ermöglichen.



**Abb. 3.8:** Beispiel einer Analyse mittels PCA: Emissionsspektren von 4 unterschiedlichen Proben, aufgenommen mit MopaLIBS<sup>®</sup>line (a), sowie die Darstellung der Daten im neuen Koordinatensystem (b).

### 3.4.3 Hauptkomponentenregression

Die Hauptkomponentenregression (PCR, *principal component regrssion*) ist ein Verfahren, mit dem die reduzierten Daten der PCA für eine Quantifizierung verwendet werden können.<sup>[74]</sup> Somit können hierbei die Vorteile der multivariaten Methoden zu einer Verbesserung der analytischen Güteziffern führen, da der Einfluss des Rauschens reduziert wird. Vereinfacht gesehen handelt es sich bei der PCR um eine inverse multiple lineare Regression (MLR) mit den Ergebnissen der PCA.

Im Grunde genommen ist die MLR eine Erweiterung der linearen Regression auf viele unabhängige Variablen und kann durch die folgende Gleichung beschrieben werden:

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^n b_n x_n + e \quad (3.6)$$

Nach dieser Gleichung setzt sich die Zielgröße  $y$  aus einer Konstanten, dem sogenannten Absolutglied  $b_0$ , den einzelnen linearen Beiträgen der unabhängigen Variablen und einem Fehlerterm  $e$  zusammen. Die Bestimmung der einzelnen Konstanten ist die Lösung eines linearen Gleichungssystems gegeben durch  $\mathbf{Y} = \mathbf{X}\mathbf{b} + \mathbf{e}$  für  $n$  unabhängige Variablen. Das kann bei einer hohen Anzahl an Regressoren schnell zu einem extrem hohen Messaufwand führen, da auch  $n$  unabhängige Messungen notwendig sind. Aus diesen Gründen ist es vorteilhaft, eine geringe Anzahl an unabhängigen Variablen zu wählen. Das kann zum Beispiel durch die gezielte Wahl der unabhängigen Variablen oder durch Datenreduktion durch PCA erreicht werden. Alternativ wird über Least Square Verfahren nach einer Lösung gesucht, bei der die Summe der quadrierten Residuen  $e_i$  minimal wird. Somit werden die Regressionskoeffizienten  $\mathbf{b}$  nach folgender Gleichung geschätzt:

$$\mathbf{b} = (\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}^T \mathbf{y} \quad (3.7)$$

Bei der PCR werden anderes als bei der MLR die Scores  $\mathbf{T}$  anstelle von unabhängigen Variablen eingesetzt, so dass die abhängige Zielvariable durch die Gleichung  $\mathbf{y} = \mathbf{T}\mathbf{q} + \mathbf{f}$  gegeben ist. Somit ist die Zielgröße gegeben durch eine Linearkombination der Scores mit deren Regressionskoeffizienten  $\mathbf{q}$  und dem Fehlerterm  $\mathbf{f}$ . Die Scores  $\mathbf{T}$  sind andererseits ein Produkt der Ausgangsdaten mit Loadings  $\mathbf{P}$ . Somit ergibt sich für die Zielgröße folgende Gleichung:

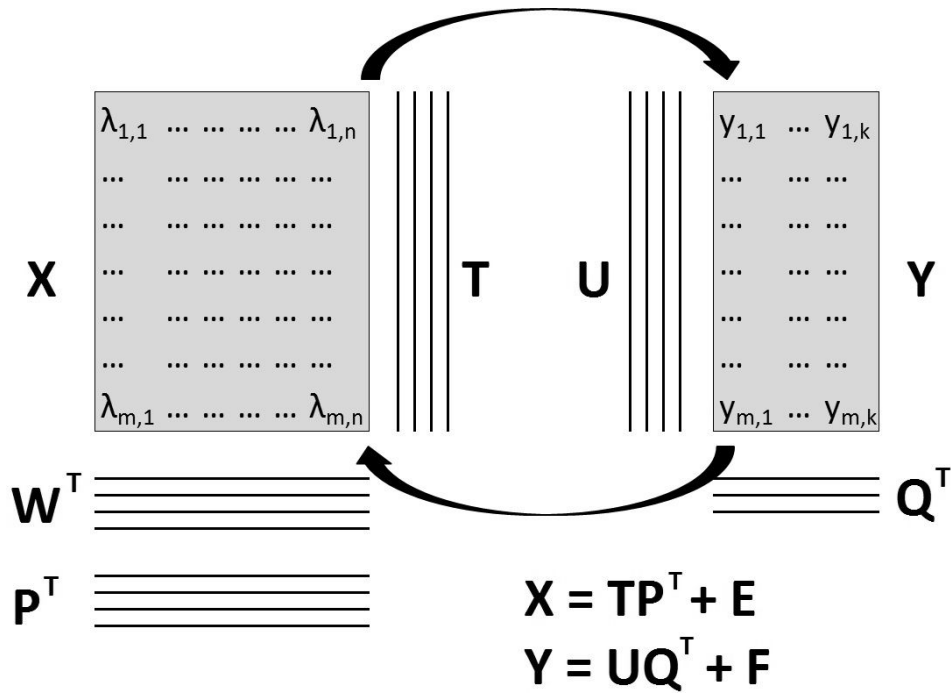
$$\mathbf{y} = \mathbf{X}\mathbf{P}\mathbf{q} + \mathbf{f} = \mathbf{X}\mathbf{b} + \mathbf{f} \quad (3.8)$$

Damit ergeben sich die Regressionskoeffizienten  $\mathbf{b}$  als Produkt der Loadingsmatrix  $\mathbf{P}$  und der Regressionskoeffizienten der Scorematrix  $\mathbf{q}$ . Die Fehlerterme  $\mathbf{f}$  und  $\mathbf{E}$  hängen von der Anzahl der verwendeten Hauptkomponenten ab und werden in der Regel mit deren zunehmender Anzahl kleiner. Damit wird auch der Kalibrierfehler geringer. Allerdings tragen höhere Hauptkomponenten oft wenig zur Gesamtvarianz der Daten bei und enthalten oft Informationen über das Rauschen, so dass bei deren Verwendung der systematische Fehler größer wird und das Kalibriermodell bereits auf kleine Änderungen in den Daten sehr empfindlich reagiert. Aus diesen Gründen hat die Wahl der Anzahl der Hauptkomponenten einen Einfluss auf die Richtigkeit und Robustheit des Modells. Diese muss so gewählt werden, dass die erklärte Varianz hoch ist, aber die statistischen und systematischen Fehler klein sind.

#### 3.4.4 PLS-Regression

Ein anderer Algorithmus der multivariaten Quantifizierung ist die PLS-Regression (*partial least squares*), die seit ihrer Entwicklung durch H. Wold in vielen statistischen Gebieten eingesetzt wurde.<sup>[78]</sup> Hier wird, anders als bei der PCR, nicht nur eine PCA der unabhängigen Variablen sondern auch eine PCA der Zielvariablen durchgeführt, wobei sich beide gegenseitig beeinflussen. Dadurch wird bei der Findung der Hauptkomponenten auch die Struktur der Y-Daten berücksichtigt, so dass die Anzahl der Hauptkomponenten reduziert wird. Außerdem ist es möglich, nicht nur eine sondern mehrere Zielgrößen einzusetzen.

Die schematische Darstellung der PLS ist in Abbildung 3.9 dargestellt. Hier wird mit den abhängigen Variablen eine PCA durchgeführt und deren Scorematrix  $\mathbf{T}$  und Loadingsmatrix  $\mathbf{P}$  bestimmt. Hier ist allerdings, anders als bei der PCA, auch eine zusätzliche Loadingsmatrix  $\mathbf{W}$  notwendig, die als Wichtungsvektor bezeichnet wird und die Verknüpfungen zu den Ziel-daten enthält. Auch mit diesen wird eine PCA durchgeführt, welche die Scorematrix  $\mathbf{U}$  und Loadingsmatrix  $\mathbf{Q}$  ergibt.



**Abb. 3.9:** Schematische Darstellung der PLS-Regression.

Die Bestimmung des optimalen Modells erfolgt ähnlich wie bei der PCR. Hier werden dieselben Güteziffern betrachtet, die im Folgenden beschrieben sind.

### 3.4.5 Güteziffern der multivariaten Kalibrierung

Für den Vergleich der multivariaten Kalibriermodelle können verschiedene Güteziffern eingesetzt werden.<sup>[73]</sup> Eine davon ist die Summe der Fehlerquadrate zwischen den durch die Kalibrierung vorhergesagten Werten  $y_i$  und den Referenzwerten  $\hat{y}_i$ , welche als PRESS (*predicted residual sum of squares*) bezeichnet wird (3.9).

$$\text{PRESS} = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (3.9)$$

Mit Hilfe von PRESS und der Anzahl der Kalibrierproben  $n$  ist es möglich, die Restvarianz der Kalibrierung  $s_R^2$  (Gleichung 3.10) und den mittleren quadratischen Fehler RMSE (*root mean square error*, Gleichung 3.11) zu ermitteln. Letzter ist einer der wichtigsten Güteziffern der multivariaten Kalibrierung, welcher oft für den Vergleich verschiedener Kalibriermodelle eingesetzt wird, und ist vergleichbar mit der Standardabweichung der univariaten Kalibrierun-

gen.

$$s_R^2 = \frac{\text{PRESS}}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \widehat{y}_i)^2}{n} \quad (3.10)$$

$$\text{RMSE} = \sqrt{\frac{\text{PRESS}}{n}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \widehat{y}_i)^2}{n}} \quad (3.11)$$

Des Weiteren ist der systematische Fehler der Kalibrierung (BIAS, Gleichung 3.12) wichtig bei der Erstellung der Methoden. Dieser ist definiert als Mittelwert aller Residuen und ist bei einer guten Kalibrierung nahe null. Ferner wird oft auch die Standardabweichung der Residuen SE (*standard error*, Gleichung 3.13) angegeben. Diese wird ähnlich wie der RMSE berechnet, allerdings wird bei der Berechnung der systematische Fehler subtrahiert.

$$\text{BIAS} = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \widehat{y}_i)}{n} \quad (3.12)$$

$$\text{SE} = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \widehat{y}_i - \text{BIAS})^2}{n} \quad (3.13)$$

Des Weiteren wird oft das Bestimmtheitsmaß  $R^2$  als Maß für den erklärten Anteil der Varianz einer abhängigen Variablen durch das erstellte Modell eingesetzt. Dieser wird bei multivariaten Kalibrierungen aus der Auftragung von den durch die Kalibrierung vorhergesagten Werten gegen die Referenzwerte ermittelt.

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (\widehat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \quad (3.14)$$

Entscheidend bei der Berechnung der Güteziffern ist auch der Schritt, bei dem diese Güteziffern ermittelt werden. Während die Güteziffern der Kalibrierung (RMSEC, SEC) in der Regel niedrig sind, werden bei der Kreuzvalidierung deutlich höhere Fehler (RMSECV, SECV)



ermittelt. Entscheidend für den Routineeinsatz sind allerdings die Fehler der Validierung (RM-SEP, SEP), die in der Regel noch höher sind. Die meisten Güteziffern können durch die Optimierung der Datenvorverarbeitung reduziert werden, wobei hier in der Regel die Güteziffern der Kreuzvalidierung oder im Idealfall der Validierung betrachtet werden.

## 3.5 Analytische Möglichkeiten der laserinduzierten Plasmaspektroskopie

Die LIBS ist eine schnelle mikroanalytische Technik, mit der Proben aller Aggregatzustände berührungslos und ohne Probenvorbereitung untersucht werden können.<sup>[8]</sup> Zusätzlich besitzt diese Methode eine sehr hohe Multielementkapazität. Zu den Nachteilen der Methode zählen eingeschränkte Empfindlichkeit, begrenzter linearer dynamischer Bereich und starke Matrix- und Oberflächenabhängigkeit. Zusätzlich ist das Plasma transient, was die Detektion der emittierten Strahlung erschwert.

Bereits kurz nach der Fertigstellung des ersten Lasers durch T. Maiman<sup>[91]</sup> wurde durch Brech und Cross die erste analytische Anwendung der laserinduzierten Plasmen gezeigt.<sup>[92]</sup> In den darauf folgenden Jahren wurden die ersten Studien zur Analyse von Gasen<sup>[93]</sup>, Metallen<sup>[25]</sup> und Flüssigkeiten<sup>[94]</sup> mittels LIBS veröffentlicht. Seitdem wurde eine Vielzahl möglicher Anwendungen der LIBS vorgestellt.<sup>[5, 8, 95]</sup> Üblicherweise liegen die Nachweisgrenzen in vielen der vorgestellten Anwendungen im ppm-Bereich, wobei das Nachweisvermögen zum Beispiel durch Probenvorbereitung verbessert werden kann.<sup>[96]</sup>

Das Hauptanwendungsgebiet der LIBS ist die Analyse von Feststoffen, insbesondere Metallen. Hier bietet diese Methode gegenüber anderen Techniken eine Reihe von Vorteilen. So ist es möglich, anders als bei der Röntgenfluoreszenzanalyse, Leichtmetalle wie Lithium im ppm-Bereich nachzuweisen.<sup>[97]</sup> Im Gegensatz zur Funkenemissionsspektroskopie ermöglicht LIBS auch die Untersuchung der nicht leitenden Proben.<sup>[98]</sup> Die Analyse kann, anders als bei der Glimmentladungsspektroskopie, unter Atmosphärendruck stattfinden. Allerdings können Messungen im Vakuum<sup>[46]</sup> oder unter Inertgasatmosphäre<sup>[99]</sup> zu einer Verbesserung der Empfindlichkeit führen. Der geringe Aufwand der Probenvorbereitung ist ein klarer Vorteil gegenüber indirekten Analysetechniken wie zum Beispiel der optischen Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppelten Plasmen.

Des Weiteren ist es möglich die Empfindlichkeit der LIBS durch Verwendung von mehreren Laserpulsen zu erhöhen, was als *double puls*<sup>[100]</sup> oder *multiple puls*<sup>[65]</sup> LIBS bezeichnet wird. Auch die Kombination mit einer Funkenentladung kann zu einer Verbesserung der analytischen Güteziffern führen.<sup>[101]</sup> Des Weiteren kann die Empfindlichkeit durch die Verstärkung mit Mikrowellenstrahlung<sup>[102]</sup> oder in Gegenwart von magnetischen Feldern im Vakuum<sup>[103]</sup> verbessert werden.

Ein weiterer Vorteil der LIBS ist die Tatsache, dass sie mit anderen Methoden kombiniert werden kann. So wurden Kopplungen der LIBS mit Raman-Spektroskopie<sup>[45]</sup>, laserinduzierter Fluoreszenz<sup>[104]</sup> oder mit Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma<sup>[105]</sup> realisiert. Dadurch, dass nach der Abkühlung des Plasmas Moleküle gebildet werden, kann die LIBS unter bestimmten Bedingungen zur Isotopenanalyse eingesetzt werden.<sup>[106]</sup> Des Weiteren hat sich im Laufe der technologischen Entwicklung die Möglichkeit ergeben, LIBS-Systeme zu miniaturisieren und mobil einzusetzen.<sup>[107, 108]</sup>

Der hohe Probendurchsatz der LIBS ist einer der wichtigsten Gründe, weshalb diese Methode in der Prozessanalytik eingesetzt werden kann. In diesem Bereich wurde eine Reihe von Systemen vorgestellt, die bei der Verwechslungskontrolle<sup>[108, 109]</sup> oder bei der Sortierung<sup>[6, 54, 110–112]</sup> eingesetzt werden können. Die Tatsache, dass die Methode berührungslos ist, kann genutzt werden, um die Analysen in gefährlichen Umgebungen auf Entfernung durchzuführen, wie zum Beispiel auf dem Mars<sup>[113]</sup> oder in einem Ofen mit geschmolzenen Materialien.<sup>[41, 114–116]</sup>

Dennoch liegen die meisten Anwendungen der LIBS im Bereich der Forschung. Grund hierfür sind unter anderem hohe Kosten und das Auftreten von Matrixeffekten, die eine matrixangepasste Kalibrierung notwendig machen. Die neuste Entwicklung auf dem Gebiet der LIBS ist der Einsatz von kostengünstigen Lasern mit hohen Repetitionsraten, wie zum Beispiel DPSS-Lasern.<sup>[28]</sup> Derartige Anregungsquellen führen zu einer Reihe von Vorteilen, wie zum Beispiel hohem Durchsatz, hoher Lebensdauer aber auch wesentlich geringem spektralen Untergrund.<sup>[29]</sup> Somit sind solche Laser ideal für den Einsatz von LIBS in der Prozessanalytik, wie zum Beispiel bei der Sortierung von Aluminium.

## 3.6 Recycling von Aluminium

Die Herstellung von Sekundäraluminium kann grundsätzlich in zwei unterschiedlichen Verfahren erfolgen, weshalb hier zwischen sogenannten *Refinern* und *Remeltern* unterschieden wird.<sup>[117]</sup> *Refiner*-Betriebe produzieren in der Regel Gusslegierungen und setzen alle Schrottarten ein. Hier findet eine Raffination statt. Dagegen können Aluminiumschrotte, die mit bekannter Zusammensetzung vorliegen, direkt und ohne Vorbehandlung wieder geschmolzen werden. Solche *Remelter*-Hütten erfordern somit sortenreine Aluminiumfraktionen, bei denen es sich in der Regel um Knetlegierungen handelt. Deswegen werden hier in der Regel reine Produktionsabfälle eingesetzt beziehungsweise besteht Bedarf an der Sortierung in sortenreine Legierungsfraktionen.

Die Voraussetzung für die Sortierung von Aluminiumlegierungen ist das Vorliegen einer sortenreinen Aluminiumfraktion. Zu diesem Zweck muss der Schrott in der Regel verschiedene Sortierprozesse durchlaufen.<sup>[118]</sup> Große Teile werden in einem Schredder zerkleinert. Anschließend werden durch einen Magnetscheider magnetische Werkstoffe abgetrennt. Danach können verbliebene leichte organische Werkstoffe wie Plastik in einem Windsichter entfernt werden. Anschließend wird in einem Wirbelstromscheider die Fraktion mit nicht magnetischen Metallen abgetrennt. Im nächsten Schritt wird das Material nach Größe getrennt und jede Größenfraktion wird weiter im Schwimm-Sink-Verfahren nach der Dichte getrennt. Hier wird Aluminium auf Grund geringer Dichte von den restlichen Metallen abgetrennt, wobei die Trennung von Magnesium von hohlen Aluminiumteilen an dieser Stelle nicht möglich ist.

Die eigentliche Herausforderung bei der Sortierung ist die Trennung der sortenreinen Aluminiumfraktion in Knet- und Gusslegierungen und idealerweise die Trennung der Knetlegierungen in einzelne Gruppen.<sup>[119, 120]</sup> Für die erste Fragestellung kann zum Beispiel die manuelle Sortierung mit ziemlich hoher Effizienz<sup>[121]</sup> oder der sogenannte Hot-Crush-Prozess<sup>[122]</sup> verwendet werden. Hier wird die Tatsache ausgenutzt, dass die Struktur der Gusslegierungen beim Erhitzen auf eine Temperatur kurz unter der Schmelztemperatur geschwächt wird. Dadurch werden sie in einer Mühle bevorzugt zerkleinert, so dass das Material anschließend nach der Korngröße getrennt werden kann. Wirtschaftlich ist dieses Verfahren erst dann, wenn es mit einer Entschichtung des Materials kombiniert wird.

Für die anschließende Sortierung in einzelne Fraktionen gibt es keine einheitliche Lösung. Hier kann zum Beispiel die Farbsortierung, welche zuerst von Alcoa Inc. eingesetzt wurde, verwendet werden.<sup>[118, 123]</sup> Durch Ätzen mit Schwefelsäure oder mit einem Gemisch aus Kupfersulfat und Salzsäure kommt es zur Bildung unterschiedlicher Verbindungen mit unterschiedlichen Farben, so dass zum Beispiel stark magnesiumhaltige Legierungen (5000er und 6000er) abgetrennt werden können. Eine weitere Auftrennung ist mit diesem Verfahren nicht möglich. Außerdem ist das Ätzen aus wirtschaftlichen und umwelttechnischen Gründen nicht besonders vorteilhaft.

Zusätzlich ist es möglich, Röntgentransmission einzusetzen, wie das zum Beispiel der WMR Recycling GmbH im Rahmen des BMU-Umweltinnovationsprogramms gezeigt wurde.<sup>[124]</sup> Hier wird Schredderschrott mit einheitlicher Größe mittels Röntgentransmission sortiert, so dass eine Abtrennung der Fraktion mit hohen Zink- oder Kupfergehalten möglich ist. Alternativ kann auch die Röntgenfluoreszenzanalyse eingesetzt werden.<sup>[125]</sup> Allerdings sind die Analysezeiten hier relativ hoch.<sup>[126]</sup> Zusätzlich haben leichte Elemente wie Magnesium eine geringe Empfindlichkeit, so dass nur Legierungen mit hohen Gehalten an Zink, Kupfer oder Eisen abgetrennt werden können.

Somit besteht in diesem Bereich ein erhöhter Bedarf an einer Analysetechnik, die schnell, präzise, prozessfähig und quantitativ ist, um einzelne Legierungen online zu sortieren. Das Problem allerdings ist, dass viele der Aluminiumlegierungen eine ähnliche chemische Zusammensetzung haben, so dass eine genaue Identifikation der einzelnen Legierungen nicht möglich ist.<sup>[119, 120]</sup> Auch die einzelnen Gruppen, wie zum Beispiel verschiedene Knetlegierungen, können nicht eindeutig identifiziert werden. So gehört zum Beispiel zur manganhaltigen 3000er-Gruppe auch die Legierung EN AW-3002 mit 0.05-0.25% m/m Mn und über 99% m/m Al, so dass diese auch als 1000er-Legierung identifiziert werden kann.<sup>[119]</sup> Allerdings ist die Sortierung nach der Konzentration der Nebenbestandteile für Recyclingbetriebe ausreichend, so dass der Schrott bei der Sortierung in Fraktionen getrennt werden kann, deren Zusammensetzung in etwa dem entspricht, was in Tabelle 3.1 angegeben ist.

**Tab. 3.1:** Zusammensetzung der Aluminiumknetlegierungen. Angaben in Gewichtsprozent.

Element	Gruppe					
	1000	2000	3000	4000	5000	6000 7000
Cu	0-0.1	1.8-100				
Fe						
Mg	0-0.3				1.2-100	
Mn			0.5-1.5			
Si	0-0.2			1.5-100		0.3-1.3
Zn	0-0.1					4-100

### 3.7 Anwendungen von LIBS im Recyclingbereich

Grundsätzlich erfüllt die LIBS alle Voraussetzungen, die für den Einsatz bei der Sortierung von Aluminiumlegierungen notwendig sind, und in der Literatur gibt es eine Vielzahl an Anwendungen in diesem Bereich. Als Anfang der Entwicklung von LIBS-Systemen für die Sortieranwendungen können die Patente der Metallgesellschaft AG aus dem Jahr 1990 betrachtet werden.<sup>[6]</sup> Seitdem wurde eine Reihe gewerblicher Schutzrechte in diesem Bereich erworben.<sup>[127–131]</sup>

Die erste Pilot-Anlage, welche LIBS als Analysemethode verwendet hat, wurde von 1993 bis 1996 von Alcan Incorporated in Zusammenarbeit mit Los Alamos National Laboratory betrieben.<sup>[132]</sup> Dabei konnte gezeigt werden, dass eine volle chemische Online-Analyse mittels LIBS möglich ist, wobei hier negative Einflüsse der Oberflächenbeschichtung auf die Effizienz der Sortierung festgestellt wurden. Der weitere Betrieb der Anlage wurde wegen der Fokussierung auf die Produktion von Primäraluminium eingestellt. In den darauf folgenden Jahren wurde von Huron Valley Steel Corporation eine Pilotanlage entwickelt.<sup>[133]</sup> Diese ermöglichte die Analyse von bis zu 40 Teilen pro Sekunde bei  $3 \text{ m s}^{-1}$  im Single-Shot-Modus. Es konnte hierbei gezeigt werden, dass die Trennung einzelner Legierungen möglich ist. Allerdings wurden bei der Quantifizierung nur Verhältnisse der Signalintensitäten verwendet und die Anlage wurde nur für die Analyse der bekannten Sekundärabfälle der Automobilindustrie eingesetzt.

Die Ansätze aus den 90ern haben es allerdings nicht bis zur Serienproduktion geschafft.

Die Ursachen hierfür sind unter anderem hohen Kosten und eine geringen Präzision und Richtigkeit. Neue technologische Entwicklungen ermöglichen eine Reduktion der Produktionskosten, so dass in letzter Zeit einige neue LIBS-Systeme für die Online-Analyse von Metallschrott vorgestellt wurden.

Cabalín *et. al* stellte einen Laboraufbau für die Online-Analyse am Beispiel von Edelstahl vor.<sup>[110]</sup> Als Anregungsquelle wurde ein frequenzverdoppelter blitzlampengepumpter Nd:YAG-Laser mit einer Pulsenergie von 70 mJ und einer Repetitionsrate von 50 Hz verwendet. Für die Detektion wurde ein miniaturisiertes Czerny-Turner-Spektrometer eingesetzt. Die Proben wurden dabei bei  $1 \text{ m s}^{-1}$  bewegt. In der Arbeit wurde eine starke Abnahme der Anzahl der Spektren pro Probe mit zunehmender Geschwindigkeit auf bis zu 2 Spektren bei  $1 \text{ m s}^{-1}$  beobachtet. Infolgedessen wurde eine Abnahme der relativen Standardabweichungen bei zehn Wiederholmessungen von 68.4% auf 74.8% beobachtet. Diese Präzision ist für viele Fragestellungen nicht ausreichend.

In den Arbeiten von Noll und seinen Mitarbeitern wurden mehrere LIBS-Systeme für die Online-Analyse im Recyclingbereich vorgestellt.<sup>[9, 54]</sup> In der aktuellsten Version verfügt das System über einen blitzlampengepumpten Laser, welcher mit bis zu 40 Hz betrieben werden kann. Die Pulsenergie liegt bei 200 mJ. Die Aufnahme der Spektren erfolgt über ein Paschen-Runge-Spektrometer mit 45 Photomultipliern. Zusätzlich ist eine 3D-Probenerfassung integriert, so dass die Ausnutzung der gesamten Breite des Förderbands möglich ist. Mit diesem System könnte gezeigt werden, dass eine Unterscheidung zwischen Knet- und Gusslegierungen bei einer Fördergeschwindigkeit von  $3 \text{ m s}^{-1}$  möglich ist.<sup>[54]</sup>

Das schwedische Forschungsinstitut Swerea KIMAB stellte ein LIBS-System für die Analyse von Schredderschrott vor, das ebenfalls blitzlampengepumpte Laser verwendet.<sup>[111, 134]</sup> Das System wurde über einem Förderband in einem Recyclingunternehmen installiert. Die Belegung des Förderbandes ist in der Regel sehr hoch, so dass hierbei nur eine Durchschnittsanalyse möglich ist. Eine aktuelle Weiterentwicklung umfasst die Integration eines Microchiplasers und einer Nachfokussiereinheit.<sup>[135]</sup>

Ebenfalls wurde von LTB Berlin GmbH der Einsatz von LIBS bei der Online-Analyse von Metallschrott vorgestellt.<sup>[136]</sup> Die Messungen erfolgten mit einem blitzlampengepumpten Laser und einem Echelle-Spektrographen. Hierbei konnte gezeigt werden, dass eine Unter-

scheidung zwischen unterschiedlichen Metallen möglich ist, wobei für die Analyse theoretisch berechnete Spektren verwendet wurden. Ein Einsatz solcher Quantifizierungsansätze für die Analyse unter realen Bedingungen wurde hierbei nicht gezeigt.

Im Jahr 2013 wurde von der SECOPTA GmbH ein System für die Online-Analyse im Recyclingbereich vorgestellt, das mit einem Faserlaser arbeitet.<sup>[112]</sup> Die Detektion der emittierten Strahlung erfolgt mit einem miniaturisierten Czerny-Turner-Spektrometer, wobei bis zu 700 Spektren pro Sekunde aufgenommen werden können. Zusätzlich verfügt das Gerät über eine Nachfokussierung, so dass Proben unterschiedlicher Form und Größe analysiert werden können. Das System wurde bereits erfolgreich zum Beispiel für die Online-Analyse von Stahl oder Nichteisenmetallen eingesetzt.<sup>[137]</sup>

Viele der vorgestellten Systeme besitzen eine Reihe von Nachteilen. So ist der Abstand der einzelnen Stücke auf dem Band ein wichtiger Faktor, der einen Einfluss auf den Durchsatz und somit auf die Wirtschaftlichkeit hat. Für eine richtige Sortierung darf der zeitliche Abstand zweier Objekte nicht geringer sein als die Analysezeiten der Sortiertechnik und die Schaltzeiten der Austrageinheiten. Auf der anderen Seite führt die Minimierung des Abstandes zweier Objekte zu einer Erhöhung des Durchsatzes. Somit ist es besonders wichtig, dass die Zeit, die ein Messsystem für die Anregung, Detektion, Analyse und Übertragung des Ergebnisses an die speicherprogrammierbare Steuerung (SPS) benötigt, möglichst gering gehalten wird.

Die meisten der vorgestellten Systeme verwenden blitzlampengepumpte Laser.<sup>[5, 57, 138, 139]</sup> Nachteilig ist hierbei die geringe Repetitionsrate, die aktuell bei maximal 50 Hz liegt.<sup>[110]</sup> Bei der Analyse einzelner Stücke kann hierbei jedoch eine Verschlechterung der analytischen Güteziffern auftreten, wie das in der Arbeit von Cabalín *et. al* festgestellt wurde. Bei besonders kleinen Teilen wäre nur eine Analyse unter Verwendung eines einzelnen Pulses möglich, was sich nachteilig auf die Präzision auswirkt. Um die Präzision durch einen zweiten Laserpuls zu erhöhen, muss die Probe bei  $3 \text{ m s}^{-1}$  und 50 Hz nach den Gesetzen der linearen gleichmäßigen Bewegung eine Mindestgröße von 6 cm besitzen. Derartige Dimensionen sind in der Sortierung allerdings nicht immer gegeben. Ein weiterer Nachteil ist die Tatsache, dass FLPSS-Laser kosten- und vor allem wartungsintensiv sind, was deren Einsatz in der kontinuierlichen Prozessmesstechnik einschränkt. Von Vorteil wären also Messsysteme, die mit mehr als 50 Hz betrieben werden können. Derartige Messsysteme lassen sich zum Beispiel unter Verwendung von diodengepumpten Festkörperlaser (DPSS, *diode pumped solid state laser*) oder Faserla-

sen realisieren.

Ein weiteres Problem ist die Tatsache, dass vor allem im Bereich der Forschung oft CCD-Detektoren eingesetzt werden.<sup>[57, 138, 139]</sup> Diese besitzen in der Regel Auslesezeiten im Sekundenbereich. Aus diesem Grund ist deren Einsatz in der Online-Analyse von jedem Einzelstück wenig sinnvoll, da der Abstand einzelner Stücke groß sein muss und der Durchsatz somit sehr niedrig wäre. Sie können allerdings eingesetzt werden, wenn eine durchschnittliche Zusammensetzung des Materials auf dem Förderband ermittelt werden soll. Derartige Anwendungen im Bereich der Volumenstromanalyse wurden zum Beispiel durch Systeme von Laser Detect Systems realisiert.<sup>[109]</sup>

Ein weiterer wichtiger Faktor ist die Art der Detektion. Wie bereits erwähnt, führt die zeitliche Verzögerung bei der Detektion zu einer Verbesserung der Präzision.<sup>[5]</sup> Dieser zusätzliche apparative Aufwand führt jedoch gleichzeitig zu höheren Materialkosten und zu einer Abnahme der Robustheit. Somit ist es wichtig zu prüfen, inwieweit sich der Verzicht auf die zeitliche Verzögerung bei der Verwendung von Lasern mit hoher Repetitionsrate als Anregungsquelle sich auf die analytischen Güteziffern auswirkt.

## 3.8 Methodentransfer

Beim analytischen Methodentransfer handelt es sich praktisch um eine Dienstleistung, bei der ein validiertes Prüfverfahren von der Ursprungseinheit, wie zum Beispiel in einem Applikationslabor, auf die Zieleinheit, wie zum Beispiel in einem Kundenlabor, übertragen wird, so dass das Ziellabor in die Lage versetzt wird, dieses Analyseverfahren richtig und reproduzierbar durchführen zu können.<sup>[140]</sup> Dieses Verfahren findet in der Regel bei den chromatographischen Techniken Anwendung, da die Geräte in den Kundenlaboren auf Grund der Vielzahl möglicher kundenspezifischer Parameter (z.B. verwendete Säulenlänge, -durchmesser oder -füllmaterial) unter unterschiedlichen experimentellen Bedingungen betrieben werden. Das ganze Verfahren führt zu einer drastischen Reduktion des experimentellen Aufwands bei der Validierung der Methode unter kundenspezifischen Bedingungen und kann als eine Art Rekalibrierung von der Inbetriebnahme in dem Ziellabor aufgefasst werden. Der analytische Methodentransfer wird in der Regel im pharmazeutischen Bereich eingesetzt.<sup>[141]</sup>



Im Falle der anorganischen Analytik ist ein derartiger Transfer bisher nicht notwendig gewesen, da die meisten Laborgeräte wie Absorptions-, Fluoreszenz- oder Emissionsspektrometer mit relativ geringem Aufwand vor Ort für jede spezifische Anwendung kalibriert werden können.<sup>[12]</sup> Grund hierfür ist die Tatsache, dass die Kalibrierungen einfach und meist univariat sind. Selbst beim Einsatz in der Prozesskontrolle, wie zum Beispiel bei der Analyse der Legierungen mittels Funkenemissionsspektrometrie, werden die Geräte einmal kalibriert und anschließend wird diese Kalibrierung vor jedem Ansatz mittels Analyse einiger ausgewählter Referenzproben überprüft.<sup>[142]</sup> Im Falle einer Abweichung werden in der Regel nur Korrekturfaktoren für die Kalibrierfunktionen ermittelt und anschließend in die Berechnung der Konzentration miteinbezogen.

Im Bereich der LIBS wurde bereits eine Art des Methodentransfers realisiert, da die Kalibrierung unter denselben Bedingungen wie im Prozess nicht immer möglich ist. Meist wird diese Praxis bei der Analyse von Schmelzen eingesetzt. Eine Möglichkeit ist die Kalibrierung eines Systems bei Raumtemperatur für den Einsatz bei hohen Temperaturen.<sup>[114, 115]</sup> Hier wurde das System unter Laborbedingungen kalibriert, und diese Kalibrierung wurde anschließend mittels einer Korrektur erster Ordnung für den Einsatz bei hohen Temperaturen angepasst. Ähnliche lineare Korrekturen wurden auch bei der Quantifizierung der Glasschmelzen mit festen Referenzmaterialien durchgeführt.<sup>[41, 116]</sup>

Auch im Falle der multivariaten Kalibrierungen, die häufig bei der LIBS eingesetzt werden, ist eine lineare Korrektur möglich. Hierbei müssen lediglich die Korrekturfaktoren aus der Auftragung von den durch die Kalibrierung vorhergesagten Werten gegen die Referenzwerte ermittelt und bei der Berechnung der Konzentration miteinbezogen werden. Allerdings ist die Kalibrierung der LIBS-Systeme vor Ort in der industriellen Prozessanalytik wesentlich schwieriger. Der einfachste Grund dafür ist die eingeschränkte Zugänglichkeit zum Messbereich.

Zusätzlich sind die verwendeten Kalibrierungen wesentlich komplexer, da für verschiedene Konzentrationsbereiche auch verschiedene Kalibriermodelle eingesetzt werden. So besteht das Analyseverfahren für die Sortierung der Feuerfestwerkstoffe nach Al-, Si- und Mg-Gehalten, das von der SECOPTA GmbH realisiert wurde, aus 35 unterschiedlichen Kalibriermodellen, für die ca. 200 Referenzproben verwendet wurden. Somit könnte der Methodentransfer in diesem Fall bei der Produktion von weiteren Systemen für eine derartige Anwendung zu einer drastischen Reduktion des experimentellen Aufwands führen. Auch bei wechselnden An-

forderungen der Kunden, welche weltweit verteilt sind, wäre eine Erstellung der Methode ohne Messung großer Mengen an Kalibrierproben und ohne einen Einsatz vor Ort sehr vorteilhaft.

Generell würde ein derartiger Transfer bei einer Serienproduktion zu einer drastischen Reduktion des experimentellen Aufwands bei der Kalibrierung führen. Ebenso ist es vorstellbar, dass bei einem weltweiten Einsatz der Systeme für die Routineanalytik bei manchen Applikationen und Geräten negative Auswirkungen der Matrixeffekte auftreten, die durch regionale Unterschiede verursacht werden, zum Beispiel im Bereich der Bodenanalytik. Die Berücksichtigung aller möglichen Einflussfaktoren bei der Applikationsentwicklung ist unter anderem durch die eingeschränkte Verfügbarkeit der Referenzproben nicht möglich. Allerdings wäre der Transfer solcher Problemspektren vom Kundengerät auf das Ursprungsgerät und anschließende Anpassung der Applikation vorteilhaft, denn durch eine derartige Vernetzung können schließlich alle Kunden, die diese Applikation verwenden, von der Lösung des Problems profitieren.

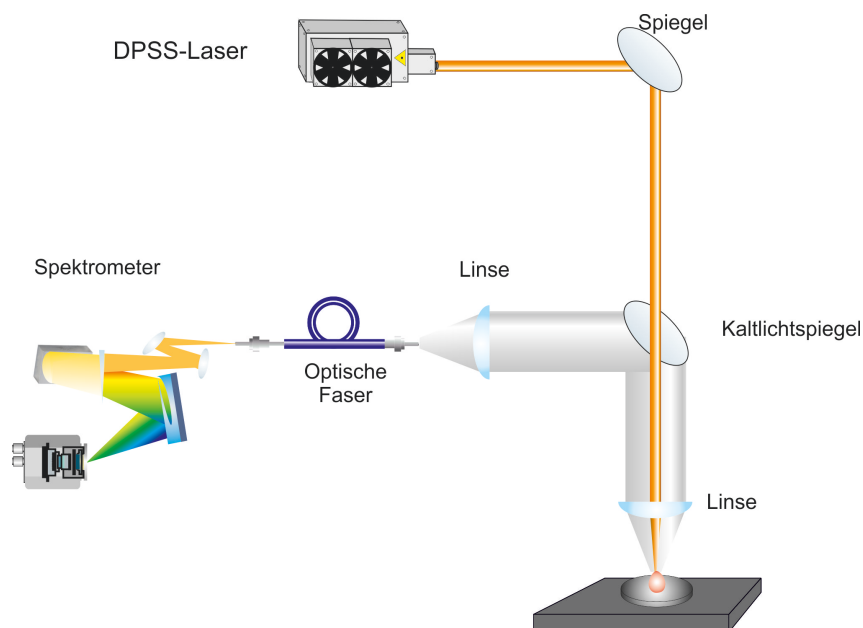


## 4 Ergebnisse

### 4.1 Systematische Untersuchungen an LIBS mit hochfrequenten Lasern

#### 4.1.1 Instrumenteller Teil

Die graphische Darstellung des verwendeten Aufbaus ist in Abbildung 4.1 wiedergegeben. Es handelt sich hierbei um einen einfachen kollinearen LIBS-Aufbau. Als Anregungsquelle wurde ein DPSS-Laser (Blade YVO4IR\_25, Compact Laser Solutions GmbH, Berlin, Germany) mit einer Pulslänge von 20 ns, einer Pulsenergie von 1.7 mJ und einer variablen Repetitionsrate im Bereich zwischen 1 Hz und 200 kHz verwendet. Die Wellenlänge des Lasers betrug 1064 nm. Die Laserstrahlung wurde mit Hilfe einer plankonvexen Linse ( $f = 50$  mm, Thorlabs Ltd., UK) auf der Probenoberfläche fokussiert, so dass der Strahldurchmesser auf der Oberfläche bei ca. 200  $\mu\text{m}$  lag. Somit betrug die Strahlungsintensität im Fokus ca. 0.3 GW  $\text{cm}^{-2}$ .



**Abb. 4.1:** Schematischer Aufbau.

Die emittierte Strahlung wurde durch die Fokussierlinse parallelisiert, an einem Kaltlichtspiegel (FM204, Thorlabs Ltd., UK) reflektiert und anschließend mit einer weiteren plankonvexen Linse ( $f = 35 \text{ mm}$ , Thorlabs Ltd., UK) auf dem Eintrittsspalt der optischen Faser fokussiert. Das andere Ende der Faser wurde mit einem Spektrometer verbunden.

Für die Detektion der emittierten Strahlung wurden unterschiedliche Spektrometer verwendet und miteinander verglichen. Zum einen wurde ein hochauflösender Echelle-Spektrograph (Aryelle Butterfly, LTB, Berlin) in Kombination mit einer ICCD-Kamera verwendet. Zum anderen wurde ein kompaktes miniaturisiertes Czerny-Turner-Spektrometer (USB4000, Ocean Optics, Dunedin, Florida, USA) verwendet. Zusätzlich wurde ein *Compact Array Spectrograph* (Compas), entwickelt am Leibniz-Institut für analytische Wissenschaften, eingesetzt. Hierbei handelt es sich um einen kompakten Echelle-Spektrographen mit einem  $1024 \times 1024$  Pixel UV empfindlichen Si-CCD-Detektor (Greateyes GmbH, Berlin, Germany). Eine detaillierte Beschreibung des Spektrographen ist in Geißler *et al.* wiedergegeben.<sup>[143]</sup> Eine vergleichende Darstellung der Spezifikationen der verwendeten Spektrometer ist in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

**Tab. 4.1:** Vergleich der verwendeten Spektrometer.

	Compas	Ocean optics USB 4000	Aryelle Butterfly
Typ	Echelle	Czerny-Turner	Echelle
Spektralbereich	355-733 nm	381-588 nm	300-900 nm
Spektrale Auflösung	42500	4700-14600	9400
$\lambda/\Delta\lambda$			
Spaltgröße	50 $\mu\text{m}$	25 $\mu\text{m}$	50 $\mu\text{m}$
Detektortyp	CCD	CCD Array	ICCD
Detektor- bezeichnung	Greateyes GE1024x1024 BIUV	Toshiba TCD1304AP	Andor iStar DH734-18H-83
Größe (BxTxH)	(120 x 150 x 250) mm	(89.1 x 63.3 x 34.4) mm	(450 x 280 x 240) mm
Gewicht	1 kg	190 g	20 kg

Alle Systeme wurden durch einen Delay Generator (DG535, Stanford Research Systems Inc., USA) synchronisiert. Im Fall von Compas wurde zusätzlich optional ein Chopperrad (Scitec Instruments Ltd., UK) mit 30 Öffnungen verwendet, um die störende Kontinuum- und Bremsstrahlung auszublenden. Dieser wurde abhängig vom Experiment mit einer Frequenz von 250 Hz bis 3 kHz betrieben.

Bei den nachfolgenden Experimenten wurden als Proben neun zertifizierte niedriglegierte Stähle verwendet (Tabelle 7.2 im Anhang). Während der Messung wurden die Proben mit Hilfe eines motorisierten Tisches (PT1-Z8, Thorlabs, UK) mit einer Geschwindigkeit von  $0.3 \text{ mm s}^{-1}$  linear bewegt.

#### **4.1.2 Untersuchungen der laserinduzierten Plasmen mit einem CCD-Detektor**

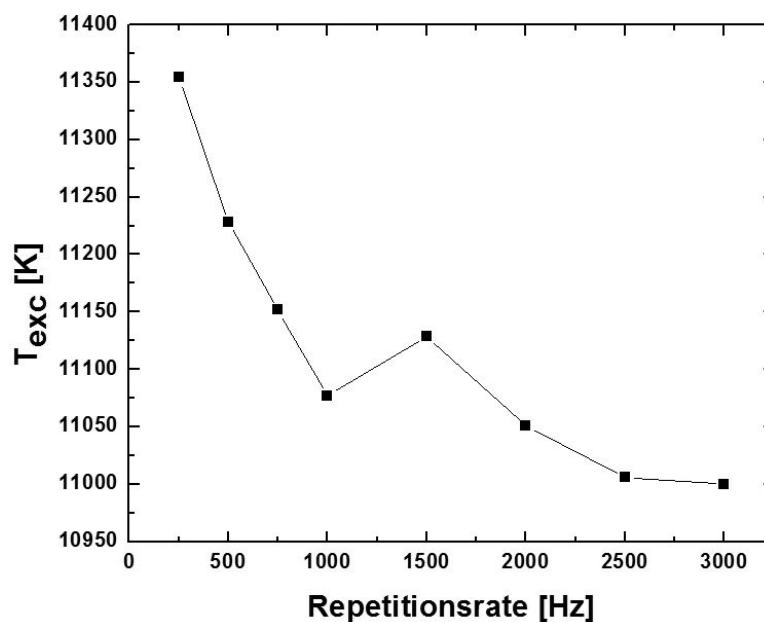
Wie oben erwähnt besitzen DPSS-Laser als Anregungsquellen für die LIBS eine Reihe von Vorteilen gegenüber FLPSS-Lasern.<sup>[29]</sup> Eine systematische Untersuchung der Ursachen wurde bisher jedoch nicht durchgeführt. Als Ursache der Verbesserung der analytischen Güteziffern sind unter anderem thermische Effekte vorstellbar, da das Material wesentlich weniger Zeit für das Abkühlen vor dem nächsten Laserpuls hat. Das kann zu einer Verbesserung der Ablationseffizienz bei folgendem Puls führen.<sup>[5]</sup> Zusätzlich kann die erhöhte Repetitionsrate eine Verbesserung der Präzision verursachen. Um diese Effekte zu untersuchen wurden systematische Untersuchungen an der LIBS mit einem DPSS-Laser durchgeführt.

Zur Untersuchung des Einflusses der Repetitionsrate wurde die Stahlprobe 402 bei unterschiedlichen Repetitionsraten im Bereich zwischen 250 Hz und 3 kHz je 5 Mal pro Einstellung untersucht. Als Detektor wurde hierbei Compas in Kombination mit dem Chopper verwendet. Die Verwendung von höheren Repetitionsraten erwies sich als nicht sinnvoll, da bei höheren Repetitionsraten eine Sättigung des Detektors beobachtet wurde.

Die Bestimmung der Anregungstemperatur erfolgte wie in Kapitel 3.2 beschrieben. Zur Berechnung der Anregungstemperatur wurden 32 Fe I Emissionslinien verwendet, welche in Tabelle 7.1 im Anhang samt zugehöriger Konstanten wiedergegeben sind. Der Pearsonsche Korrelationskoeffizient der ermittelten Boltzmann-Plots lag zwischen 0.83 und 0.84 (zum Beispiel in Abbildung 3.3). Diese vergleichbar geringe Linearität kann dadurch erklärt werden, dass das Plasma ohne Zeit- und Ortsauflösung beobachtet wurde. Deswegen stellen die ermittelten

Werte einen Mittelwert über die gesamte Lebensdauer des Plasmas dar. Die resultierende Standardabweichung der Temperatur, welche aus dem Fehler der Steigung nach dem Gaußschen Fehlerfortpflanzungsgesetz berechnet wurde, lag zwischen 1305 und 1365 K.

Die resultierende Abhängigkeit der Anregungstemperatur von der Repetitionsrate ist in Abbildung 4.2 wiedergeben. Es konnte eine Anregungstemperatur im Bereich von 11000 bis 11400 K ermittelt werden. Diese ist relativ gering verglichen mit FLPSS.<sup>[5]</sup> Das kann allerdings dadurch erklärt werden, dass es sich hierbei um den mittleren Wert über den gesamten Lebensdauer des Plasmas handelt. Zusätzlich konnte eine geringfügige Abnahme der Anregungstemperatur mit zunehmender Repetitionsrate beobachtet werden. Diese ist allerdings auf Grund der Genauigkeit der verwendeten Bestimmungsmethode nicht signifikant, so dass die Anregungstemperatur im untersuchten Bereich als unabhängig von der Repetitionsrate angesehen werden kann. Das kann unter anderem daran liegen, dass spezifische Parameter des verwendeten DPSS-Lasers, wie zum Beispiel Pulsenergie und Pulsdauer, im untersuchten Bereich nahezu konstant sind.<sup>[144]</sup>

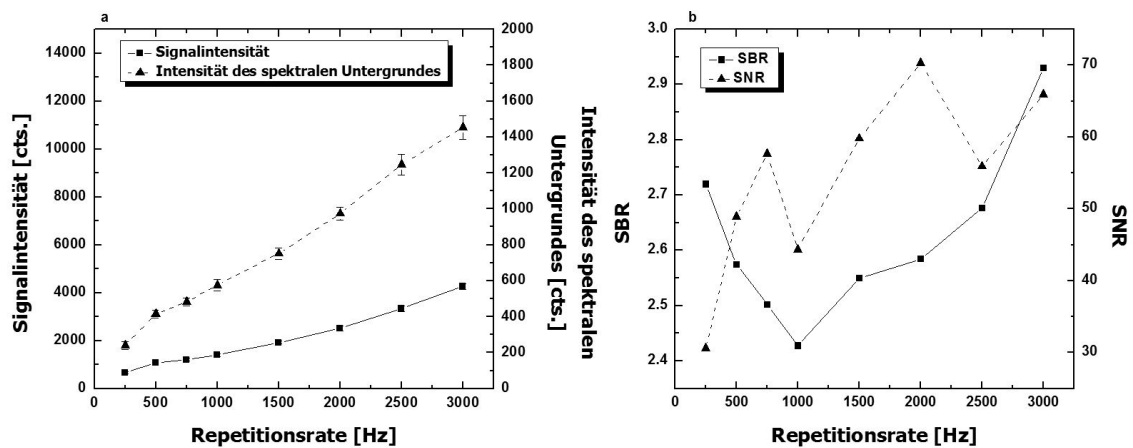


**Abb. 4.2:** Einfluss der Repetitionsrate auf die Anregungstemperatur.

Eine Bestimmung der Elektronendichte war bei dem verwendeten Aufbau nicht möglich. Grund hierfür ist unter anderem die Tatsache, dass bei beiden  $H_\alpha$ - und  $H_\beta$ -Emissionslinien bei 656.28 und 486.13 nm auf Grund der geringen Transmission bei Wellenlängen über 450 nm eine sehr geringe Empfindlichkeit beobachtet wurde. Andere Emissionslinien, deren Strak-

Verbreiterung aus den Literaturdaten bekannt war, lagen außerhalb des spektralen Bereichs oder waren von den spektralen Interferenzen mit Emissionslinien der Matrix oder der Analyte betroffen.

Die analytischen Parameter der Emissionslinien in Abhängigkeit der Repetitionsrate sind exemplarisch für die V I 437.92 nm Emissionslinie in Abbildung 4.3 wiedergegeben. Es konnte eine nahezu lineare Zunahme der Signalintensität sowie der Intensität des spektralen Untergrundes ermittelt werden (Abb. 4.3a). Dies kann dadurch erklärt werden, dass bei höheren Repetitionsraten eine höhere Anzahl an Plasmen beobachtet wird, so dass hierbei die gesamte während der Analysezeit ablatierte und angeregte Materialmasse höher ist. Derartige Effekte wurden bereits auch bei vergleichbaren Untersuchungen mit FLPSS-Lasern, wie zum Beispiel bei der Laserablation in Kombination mit Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma, festgestellt.<sup>[145]</sup> Allerdings führte eine Verdopplung der Repetitionsrate nicht zu einer Verdopplung der Signalintensität. Die Ursache hierfür liegt vermutlich in einer stärker ausgeprägten Überlappung der Ablationskrater bei höheren Repetitionsraten. Diese lässt sich als Fläche des Kreissegments, das bei gleichmäßiger Bewegung eines Kreises entsteht, berechnen und betrug bei dem verwendeten experimentellen Aufbau 92.6% bei 250 Hz und 99.3% bei 3 kHz.



**Abb. 4.3:** Einfluss der Repetitionsrate auf die Signalintensität der V I 437.92 nm Emissionslinie und auf die Intensität des spektralen Untergrundes (a) sowie zugehörige Abhängigkeiten der Signal-zu-Untergrund- und Signal-zu-Rausch-Verhältnisse (b).

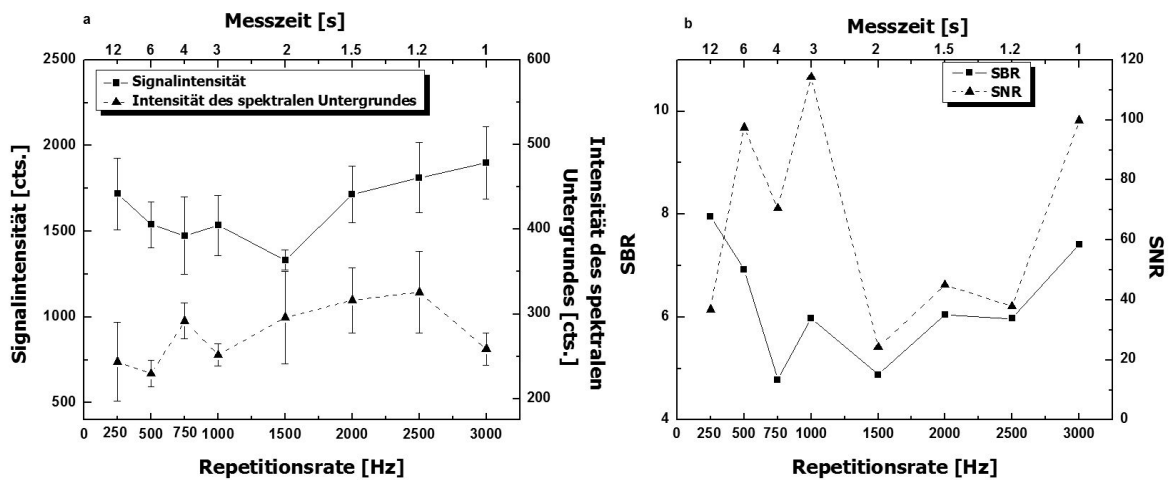
Bei dem Signal-zu-Untergrundverhältnis (SBR, *signal-to-background ratio*) konnte nur eine geringfügige Verbesserung mit zunehmender Repetitionsrate festgestellt werden (Abb.



4.3b). Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass neben dem Analytsignal auch das Untergrundsignal mit zunehmender Repetitionsrate zunimmt. Das kann ebenfalls darauf zurückgeführt werden, dass die ablatierte und angeregte Masse mit zunehmender Repetitionsrate zunimmt.

Außerdem konnte beobachtet werden, dass sowohl das Signal-zu-Rausch-Verhältnis (SNR, *signal-to-noise ratio*) als auch die relative Standardabweichung (RSD, *relative standard deviation*) ihre Optima bei 3 kHz haben. Die Zunahme des SNR mit zunehmender Repetitionsrate kann durch die beobachtete Zunahme der Signalintensität bei nahezu konstantem spektralen Rauschen erklärt werden. Die Abnahme der RSD lässt sich auf die Tatsache zurückführen, dass bei hohen Repetitionsraten eine höhere Anzahl an Plasmen beobachtet wird und infolgedessen die Standardabweichung, welche umgekehrt proportional zur Wurzel aus der Anzahl der Messungen ist, abnimmt.

Zusammenfassend ergibt sich, dass sich das Nachweisvermögen eines LIBS-Systems mit einem DPSS-Laser als Anregungsquelle mit zunehmender Repetitionsrate auf Grund der Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses verbessern soll. Es ist jedoch vorstellbar, dass auch die Messzeit beziehungsweise die Ablationsbedingungen einen Einfluss auf die analytischen Güteziffern haben. Aus diesen Gründen wurden diese systematisch untersucht. Bei dieser Untersuchung wurden die Repetitionsrate und die Gesamtmesszeit verändert, wobei die gesamte Anzahl der Ablationen konstant bei 3000 gehalten wurde. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.4 exemplarisch für die Mn I 403.07 nm Emissionslinie dargestellt.



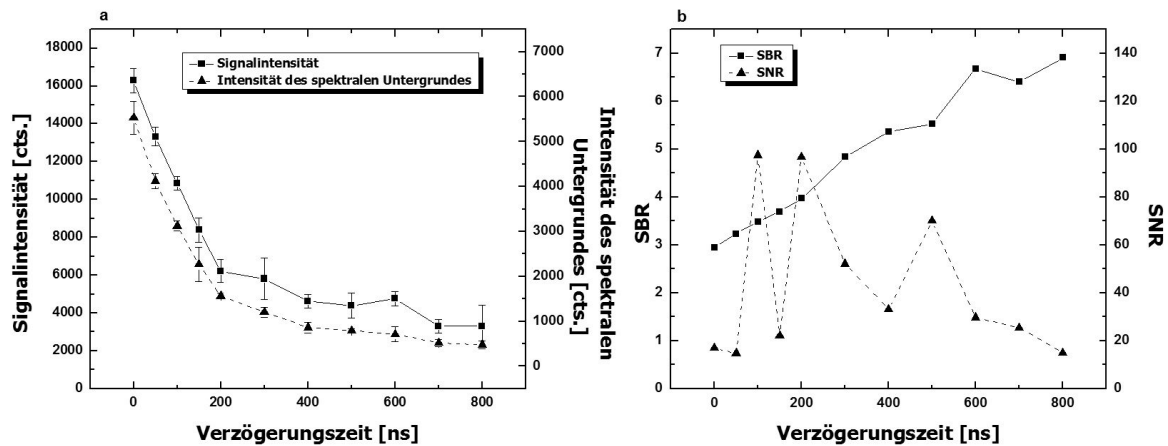
**Abb. 4.4:** Einfluss der Repetitionsrate und der Messzeit auf die Signalintensität der Mn I 403.07 nm Emissionslinie und auf die Intensität des spektralen Untergrundes (a) sowie zugehörige Abhängigkeiten der Signal-zu-Untergrund- und Signal-zu-Rausch-Verhältnisse (b).

Es konnten eine vergleichbare Signalintensität sowie die Intensität des spektralen Untergrundes festgestellt werden. Dadurch konnte kein systematischer Einfluss der Ablationsbedingungen auf die Signal-zu-Untergrund- sowie Signal-zu-Rausch-Verhältnisse im untersuchten Bereich festgestellt werden. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass sich das Nachweisvermögen im untersuchten Bereich nur geringfügig ändert, wenn die Ablationszeiten verringert werden und die Repetitionsrate gleichzeitig erhöht wird. Somit ist es beim verwendeten Aufbau möglich, die Integrationszeit zu reduzieren und gleichzeitig die Repetitionsrate zu erhöhen, ohne dass dabei eine signifikante Änderung des Nachweisvermögens auftritt. Ein derartiges System wäre dadurch für schnelle Onlineanalysen wie bei der Sortierung optimal geeignet, bei denen die Integrationszeiten gering sein müssen.

#### 4.1.3 Untersuchungen der laserinduzierten Plasmen mit einem ICCD-Detektor

Zur Bestimmung der optimalen Messbedingungen der ICCD wurde die Stahlprobe 402 je 5 Mal bei unterschiedlichen Verzögerungszeiten bei einer Integrationszeit von 5  $\mu$ s und einer Gesamtmesszeit von 1 s untersucht. Es konnte eine Abnahme der Linienintensität und der Intensität des spektralen Untergrundes beobachtet werden (Abbildung 4.5), was durch die Abkühlung des Plasmas infolge der Rekombinationsprozesse erklärt werden kann. Die beobachtete exponentielle Abnahme der Signalintensitäten mit einer Halbwertszeit von ca. 500 ns ist gering

verglichen mit laserinduzierten Plasmen eines FLPSS-Lasers.<sup>[5]</sup> Sie ist allerdings vergleichbar mit den Ergebnissen von Höhse *et al.*<sup>[29]</sup> Die Ursache für eine derartig kleine Halbwertszeit liegt vermutlich in der deutlich geringen Pulsenergie des DPSS-Lasers.



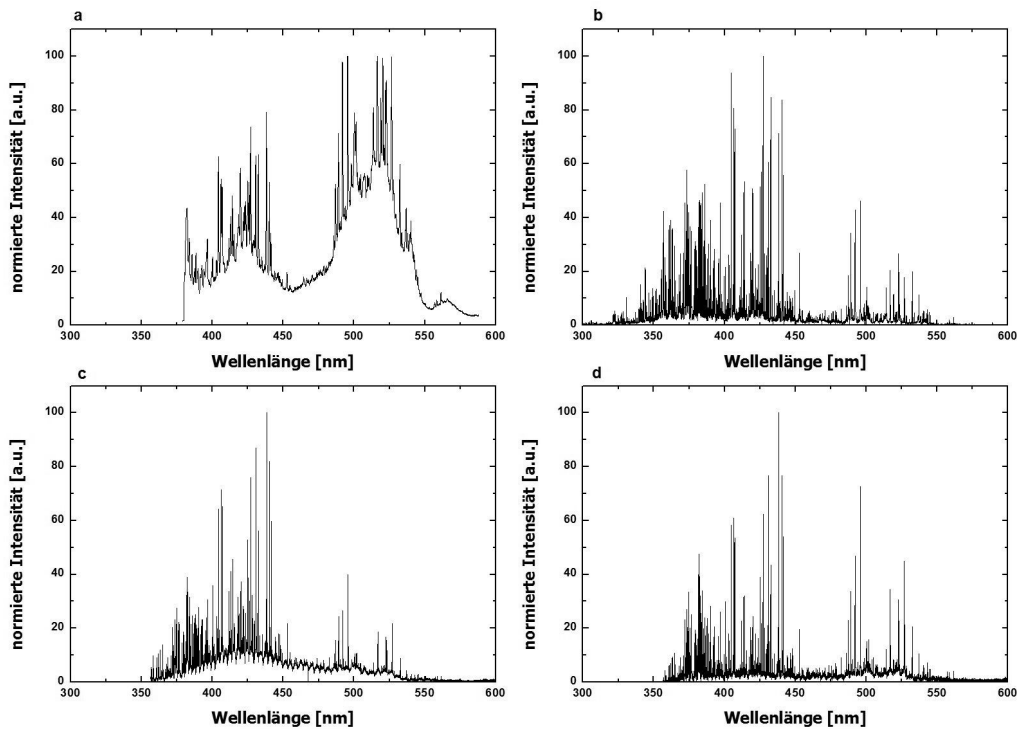
**Abb. 4.5:** Einfluss der Verzögerungszeit auf die Signalintensität der Cr I 425.44 nm Emissionslinie und auf die Intensität des spektralen Untergrundes (a) sowie zugehörige Abhängigkeiten der Signal-zu-Untergrund- und Signal-zu-Rausch-Verhältnisse (b).

Zusätzlich konnte eine Verbesserung der Signal-zu-Untergrund- und Signal-zu-Rausch-Verhältnisse mit zunehmender Verzögerungszeit beobachtet werden, was durch die Abnahme der anfänglichen Kontinuum- und Bremsstrahlung erklärt werden kann. Infolge der oben dargestellten Beobachtungen wurde bei nachfolgenden Untersuchungen eine Verzögerungszeit von 100 ns als Optimum verwendet, da hierbei hohe Signalintensitäten sowie vergleichbar gute SBR und SNR beobachtet wurden.

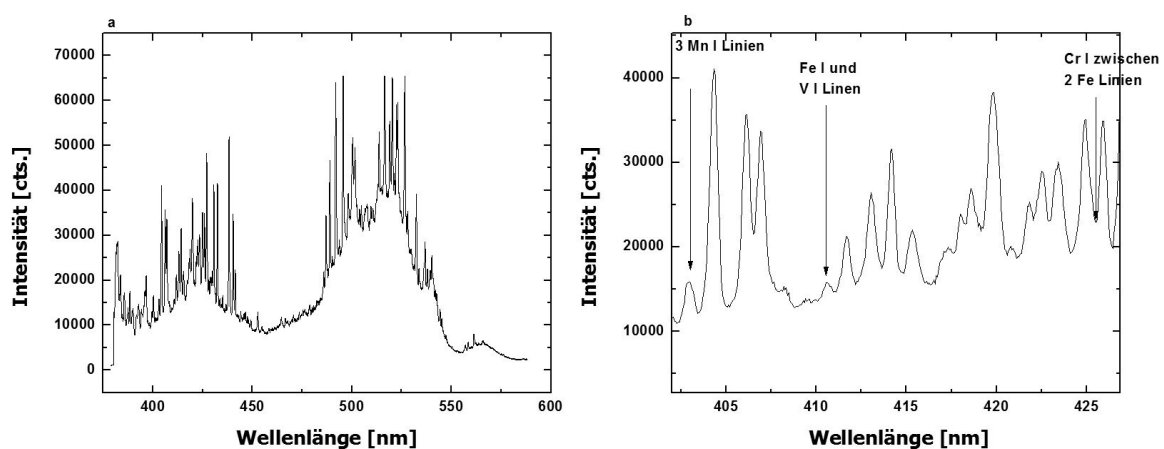
### 4.1.4 Vergleich der Spektrometer

Der Vergleich der Spektrometer erfolgte im ersten Schritt durch den Vergleich der gemessenen Spektren, welche in Abbildung 4.6 dargestellt sind. Das miniaturisierte Czerny-Turner-Spektrometer erwies sich als nicht geeignet für die durchgeführten Studien. Dies konnte zum einen durch die geringe spektrale Auflösung des Spektrometers erklärt werden, die zu hohen Intensitäten der Kontinuum- und Bremsstrahlung pro Pixel der CCD-Zeile (Abb. 4.6a) führt. Ferner sind im Spektrum Bereiche mit starken Interferenzen erkennbar, die zum größten Teil durch die Interferenzen einer Vielzahl an Eisenemissionslinien erklärbar sind. Bei einer

genauen Untersuchung der Emissionsspektren, welche in Abbildung 4.7 dargestellt ist, konnte festgestellt werden, dass bei den Emissionslinien der Analyte Interferenzen mit Matrix oder mit anderen Analytlinien auftreten. Aus diesem Grund war eine univariate Quantifizierung und damit auch die Bestimmung des Nachweisvermögens nicht möglich.



**Abb. 4.6:** Emissionsspektren der Probe 402 gemessen mit: a. Czerny-Turner Spektrometer, b. Echelle/ICCD-Spektrographen, c. Echelle/CDD-Spektrographen, d. Echelle/CCD-Spektrographen mit optischen Chopper.

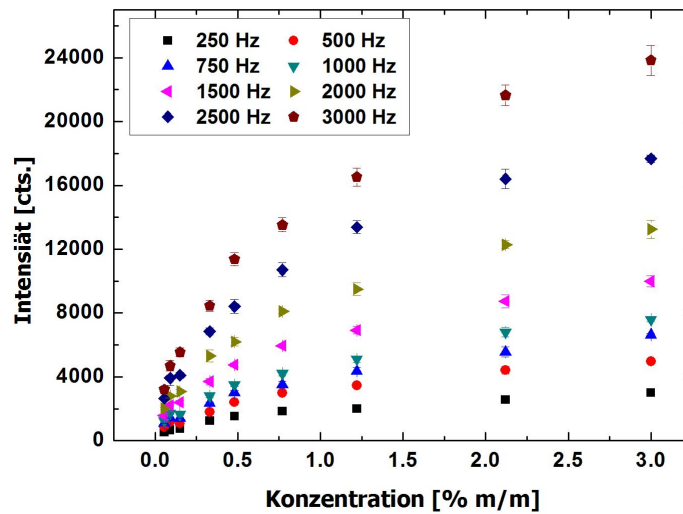


**Abb. 4.7:** Spektrum des Czerny-Turner-Spektrometers (a) sowie vergrößerte Darstellung des spektralen Bereichs zwischen 400 und 430 nm (b).

Das Spektrum des neuartigen Spektrometers ohne optischen Chopper (Abb. 4.6c) zeigte eine Interferenz der elementspezifischen Emissionsstrahlung mit der Kontinuum- und Bremsstrahlung. Letztere war jedoch infolge der hohen spektralen Auflösung vergleichbar gering und könnte bei den nachfolgenden Quantifizierungen durch eine Untergrundkorrektur der zweiten Ordnung korrigiert werden. Eine Verzögerung des Messzeitstartpunkts durch die Verwendung des ICCD-Detektors oder des CCD-Detektors in Kombination mit einem optischen Chopper führte wie erwartet zum Ausblenden der Kontinuum- und Bremsstrahlung und einer Abnahme der Untergrundintensität (Abb. 4.6b und d), was auf ein besseres Nachweisvermögen bei diesen beiden Systemen deutet.

### 4.1.5 Bestimmung des Nachweisvermögens

Die Bestimmung des Nachweisvermögens erfolgte unter Verwendung der neun zertifizierten Referenzmaterialien (niedriglegierter Stahl, Tab. 7.2 im Anhang). Typische Kalibrierfunktionen, aufgenommen bei verschiedenen Repetitionsraten, sind in Abbildung 4.8 am Beispiel der Cr I 425.44 nm Emissionslinie, gemessen mit Echelle/CCD-Detektor ohne Chopper, dargestellt. Neben der bereits erwähnten Zunahme der Intensität mit zunehmender Repetitionsrate ist hier schon allein durch optische Betrachtung eine Abweichung vom linearen Verhalten infolge der Selbstabsorption erkennbar. Deswegen wurde bei dem Anpassungstest nach Mandel festgestellt, dass eine Kalibrierfunktion erster Ordnung für den gesamten Konzentrationsbereich ungeeignet ist. Um den dynamischen Bereich der Quantifizierung nicht weiter einzuschränken, wurde eine Kalibrierfunktion zweiten Grades verwendet.



**Abb. 4.8:** Abhängigkeit der Signalintensität der Cr I 425.44 nm Emissionslinie von der Konzentration gemessen mit Echelle/CCD-Detektor ohne Chopper.

Die ermittelten Nachweisgrenzen sind in Tabelle 4.2 wiedergegeben. Es konnten Nachweisgrenzen im  $\mu\text{g g}^{-1}$ -Bereich ermittelt werden, welche typisch für LIBS sind. Im Falle des ICCD-Detektors war es notwendig, bei den Untersuchungen die V I 411.18 nm Emissionslinie statt der V I Emissionslinie mit der höheren Oszillatorstärke bei 437.92 nm zu verwenden, weil letztere auf Grund der Bauweise des Spektrometers außerhalb des Spektralbereichs war.

Das ermittelte Nachweisvermögen liegt höher als in der Arbeit von Höhse *et al.*<sup>[29]</sup> Grund hierfür ist die Tatsache, dass dieser Aufbau und damit auch Eigenschaften, wie zum Beispiel beobachteter Raumwinkel oder die Lichtausbeute, bedingt durch die Verwendung von unterschiedlichen optischen Komponenten, komplett anders sind. Des Weiteren kann dieses Ergebnis unter anderem auch auf geringere Strahlungsdichte beim verwendeten Aufbau zurückgeführt werden. Zusätzlich war die Geschwindigkeit der Probenbewegung gering, so dass die Ablationskrater stärker überlappten und die Ablationseffizienz somit geringer war.

Bei allen drei Systemen konnte eine Verbesserung des Nachweisvermögens mit zunehmender Repetitionsrate festgestellt werden. Diese Verbesserung stimmt gut mit den Abhängigkeiten der Signal-zu-Rausch- und Signal-zu-Untergrundverhältnissen von der Repetitionsrate, welche in Kapitel 4.1.2 beschrieben wurden, überein. Das Nachweisvermögen des ICCD-Detektors war in den meisten Fällen besser, allerdings wurden vor allem bei hohen Repetitions-

raten für alle Systeme vergleichbare Nachweisgrenzen ermittelt.

Ferner waren die Nachweisgrenzen des Echelle/CCD-Systems ohne optischen Chopper bis zu  $900 \mu\text{g g}^{-1}$  und damit etwas schlechter als bei den beiden anderen Systemen. Das kann auf das starke spektrale Rauschen und auf die Abnahme der Präzision infolge der Interferenz mit der Kontinuum- und Bremsstrahlung zurückgeführt werden. Die Abnahme der Präzision spiegelte sich unter anderem in einer Verschlechterung der Güteziffern der Kalibrierung nach DIN 32645 wider, wie zum Beispiel dem Korrelationskoeffizienten oder der Verfahrensstandardabweichung.<sup>[64]</sup> Dennoch waren die Nachweisgrenzen vor allem im Bereich der hohen Repetitionsraten im Bereich unter  $200 \mu\text{g g}^{-1}$ , was für eine Vielzahl der Anwendungen ausreichend ist.

**Tab. 4.2:** Nachweisgrenzen der drei untersuchten Spektrographen in ppm.

Emissionslinie	Detektor	Repetitionsrate [Hz]							
		250	500	750	1000	1500	2000	2500	3000
Cr I 425.44 nm	ICCD	108	113	84	66	83	53	66	45
	Compas+Chopper	254	89	86	88	88	56	114	89
	Compas	762	865	817	673	770	105	232	149
Mn I 403.07 nm	ICCD	102	111	99	160	151	65	105	91
	Compas+Chopper	357	156	149	155	117	89	51	65
	Compas	261	240	247	215	258	65	119	81
V I 411.18 nm	ICCD	86	45	47	87	50	54	57	43
V I 437.92 nm	Compas+Chopper	154	102	64	64	52	61	23	31
	Compas	163	261	354	264	327	30	247	149

#### 4.1.6 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Studie wurden systematische Untersuchungen an laserinduzierten Plasmen unter Verwendung eines diodengepumpten Lasers als Anregungsquelle durchgeführt. Es konnte hierbei festgestellt werden, dass die Plasmaeigenschaften wie zum Beispiel Anregungstemperatur relativ gering im Vergleich zu laserinduzierten Plasmen eines blitzlampengepumpten Lasers sind.<sup>[5, 8]</sup> Nichtsdestotrotz waren die analytischen Güteziffern der verwendeten

Systeme vergleichbar mit denen der blitzlampengepumpten Laser. Durch systematische Untersuchungen des Einflusses der Repetitionsrate konnte festgestellt werden, dass die LIBS unter Verwendung eines DPSS-Lasers als Anregungsquelle im Bereich der hohen Repetitionsrate, in diesem Fall bei 3 kHz, ein Optimum besitzen.

Zusätzlich wurde ein neuartiges, kompaktes Spektrometer als Detektor bei der LIBS untersucht. Dieses zeigte vor allem bei hohen Repetitionsraten vergleichbare analytische Gütezyklen, die wie bei einem kommerziell erhältlichen Spektrometer ermittelt werden. Beim Verzicht auf eine schnelle zeitliche Schaltung der Detektion waren die Nachweisgrenzen dieses Systems unter 200 ppm, so dass dieses System für eine Vielzahl analytischer Fragestellungen einsetzbar ist. Durch einen derartigen Verzicht kann auch die Robustheit des LIBS-Systems deutlich verbessert werden. In Kombination mit geringen Kosten von ca. 15 k€ pro Spektrometer und kompakter Bauweise wäre ein derartiges System ideal für einen mobilen Einsatz.

Des Weiteren ist es vorstellbar, dass ein derartiges hochauflösendes Spektrometer in Kombination mit schnellen Zeilendetektoren auch im Bereich der schnellen Prozessanalytik einsetzbar wäre, wenn schnelle Detektoren eingesetzt werden. Allerdings müssen hierbei die einzelnen möglichen Anwendungen noch genauer untersucht werden. Ein Einsatz eines solchen Detektors ist zum Beispiel bei der Sortierung von Aluminiumknetlegierungen nur bedingt sinnvoll, denn aktuell beträgt die Breite einer Ordnung nur ca. 15 nm. Für die Sortierung der Aluminiumlegierungen ist allerdings eine simultane Detektion eines breiteren Spektralbereichs erforderlich. So wäre bei der Sortierung von Knet- und Gusslegierungen voneinander der spektrale Bereich von 265 bis 315 nm sinnvoll, da in diesem Bereich relevante Emissionslinien von Silicium und Magnesium liegen. Bei der Sortierung verschiedener Knetlegierungen voneinander wäre der spektrale Bereich von 265 bis 335 nm beziehungsweise im Idealfall von 245 bis 410 nm sinnvoll. Derartige, breite Spektralbereiche können in der Regel nur mit miniaturisierten Gittermonochromatoren erreicht werden.

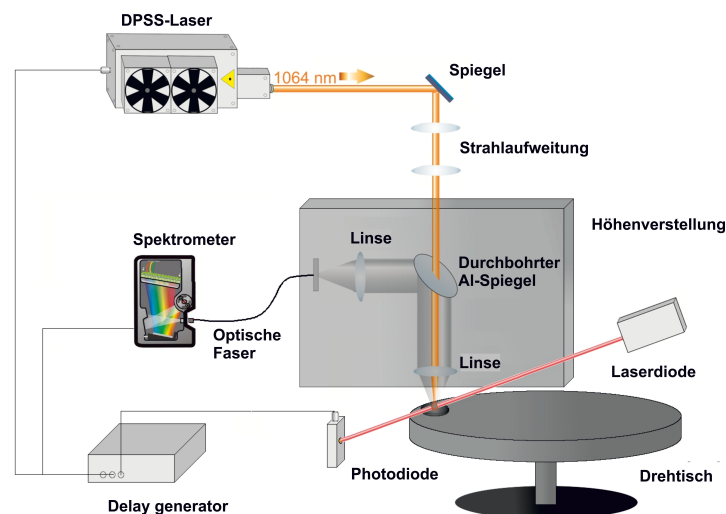




## 4.2 Entwicklung eines Prototyps für die Online-Analyse der Aluminiumlegierungen und Vergleich mit einem kommerziell erhältlichen System

### 4.2.1 Instrumenteller Teil

Eine schematische Darstellung des entwickelten Prototyps befindet sich in Abbildung 4.9. Als Anregungsquelle wurde der bereits in Kapitel 4.1 beschriebene DPSS-Laser verwendet. Der Strahl des Lasers wurde aufgeweitet, um den Strahldurchmesser auf der Probenoberfläche zu verkleinern und so die Strahlungsintensität zu erhöhen. Für die Fokussierung des Laserstrahls auf der Oberfläche wurde eine plankonvexe Linse ( $f = 35 \text{ mm}$ , Thorlabs Ltd., UK) verwendet. Der ermittelte Strahldurchmesser auf der Probenoberfläche lag bei ca.  $80 \mu\text{m}$ , so dass die Strahlungsintensität ca.  $0.2 \text{ GW cm}^{-2}$  betrug.



**Abb. 4.9:** Schematischer Aufbau des Prototyps.

Die emittierte Strahlung wurde mit Hilfe einer plankonvexen Linse ( $f = 35 \text{ mm}$ , Thorlabs Ltd., UK) parallelisiert, an einem durchbohrten Aluminiumspiegel (Edmund Optics, Deutschland) reflektiert und anschließend mittels einer zweiten identischen Linse auf dem Eintrittspalt der optischen Faser (FT-030,  $100 \mu\text{m}$  Durchmesser, Thorlabs, UK) fokussiert.

Da die Proben unter realen Bedingungen unterschiedliche Probenhöhen haben, musste die Fokussier- und Detektoroptik für jede Probe angepasst werden. Hierfür wurden bestimmte

optische Komponenten auf einem Tisch zu platziert, um die Höhennachfokussierung zu ermöglichen. Um diese Höhenverstellung möglichst robust zu machen, wurde die Anzahl der bewegten optischen Komponenten gering gehalten. Zu diesem Zweck wurde der Laser von der Fokussieroptik mechanisch entkoppelt.

Die Proben wurden auf einem Drehtisch mit einer Geschwindigkeit von bis zu  $2 \text{ m s}^{-1}$  bewegt. Zusätzlich wurde eine einfache Lichtschranke aus einer Laserdiode und einer Photodiode integriert, damit die Analyse nur dann stattfindet, wenn die Proben im Fokus des Lasers liegen.

Für die Detektion der emittierten Strahlung wurde ein miniaturisiertes Czerny-Turner-Spektrometer verwendet (USB4000, Ocean Optics, technische Details s. Tabelle 4.1). Die Verwendung dieses Spektrometers war, anders als in Kapitel 4.1, möglich, da in dieser Studie nur Aluminiumproben untersucht wurden, deren Emissionsspektren weniger komplex als die der Stahlproben sind. Die minimale Integrationszeit betrug 3.8 ms, allerdings konnte experimentell ermittelt werden, dass die Gesamtmesszeit inklusive der Auslese- und Schreibzeit 30 ms betrug. Dadurch lag der maximal mögliche Probendurchsatz bei 33 Proben pro Sekunde.

Der entwickelte Prototyp wurde mit dem kommerziell erhältlichen Elementanalysator MopaLIBS<sup>®</sup>*line* der Fa. SECOPTA GmbH (SN20130701, Berlin, Deutschland) verglichen (Abbildung 4.10).<sup>[146]</sup> Der Elementanalysator MopaLIBS beinhaltet einen Laserabstandssensor, ein Kompaktspektrometer, eine UV-transmittierende Spiegeloptik, welche verstellbar ist, sowie einen Industrie-PC, über den die Aufnahme der Daten und die Steuerung der Hardware erfolgt. Das System ermöglicht eine schnelle automatische Nachfokussierung des Fokuspunktes für unebene Proben. Dank der verwendeten Technologie erfolgt eine automatische Messung, die in unter 10 ms ausgewertet wird, so dass das Ergebnis der Analyse an die SPS übertragen wird.



**Abb. 4.10:** Elementanalysator MopaLIBSline.<sup>[146]</sup>

Die Dimensionierung des Spektrometers (z.B. Wellenlängenbereich und spektrale Auflösung) wird im Allgemeinen applikationsabhängig konfiguriert. Für die vorliegende Untersuchung wurde ein miniaturisiertes UV-Spektrometer mit einem Wellenlängenbereich von 259 bis 427 nm bei einer spektralen Auflösung von 0.09 nm eingesetzt.

Alle Proben wurden 10 Mal bei einer Spektrometerausleserate von 360 Hz untersucht. Die Integrationszeit des Detektors betrug dabei 0.4 ms, wobei die Zeit für die Anregung für den Laser bei 0.35 ms lag. Somit wurden sieben laserinduzierte Plasmen während der Integrationszeit erfasst, da die Repetitionsrate des Lasers bei 20 kHz liegt. Die Messungen erfolgten bei einer Förderbandgeschwindigkeit von  $3 \text{ m s}^{-1}$ .

Bei der Kalibrierung des Prototyps wurden 15 zertifizierte Referenzmaterialien verwendet (Apex Smelting Company, Republik Südafrika und BAM, Deutschland, Tabelle 7.3). Bei der Kalibrierung der MopaLIBS®-Systeme wurden 29 Referenzmaterialien des Hamburger Aluminiumwerks untersucht (Tabelle 7.4). Bei der Auswertung wurden Cu I 324.75 nm, Al I 308.22 nm, Si I 288.16 nm und Mg II 279.55 nm Emissionslinien verwendet.

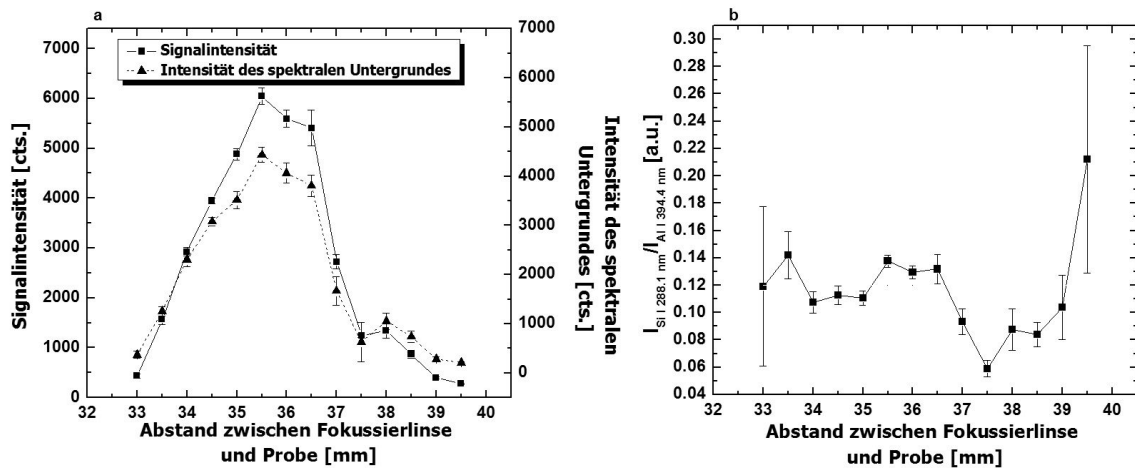
#### 4.2.2 Optimierung

Unter realen Bedingungen bei der Sortierung besitzen die Proben oft unterschiedliche Höhen, so dass eine schnelle Nachfokussierung der Messanordnung erforderlich ist. Dabei ist es besonders wichtig, die Anzahl der bewegten optischen Komponenten möglichst gering zu

halten, damit die Robustheit des Systems optimal ist. Eine der möglichen Anordnungen hierbei ist eine kollineare Anordnung der Fokussier- und Sammeloptik wie sie in Abbildung 4.11 dargestellt ist. In diesem Fall müssen nur drei optische Komponenten bewegt werden. Bei den hier beschriebenen Untersuchungen wurden die optischen Komponenten jedoch nicht bewegt, um das System im ersten Schritt unter optimalen Bedingungen zu untersuchen.

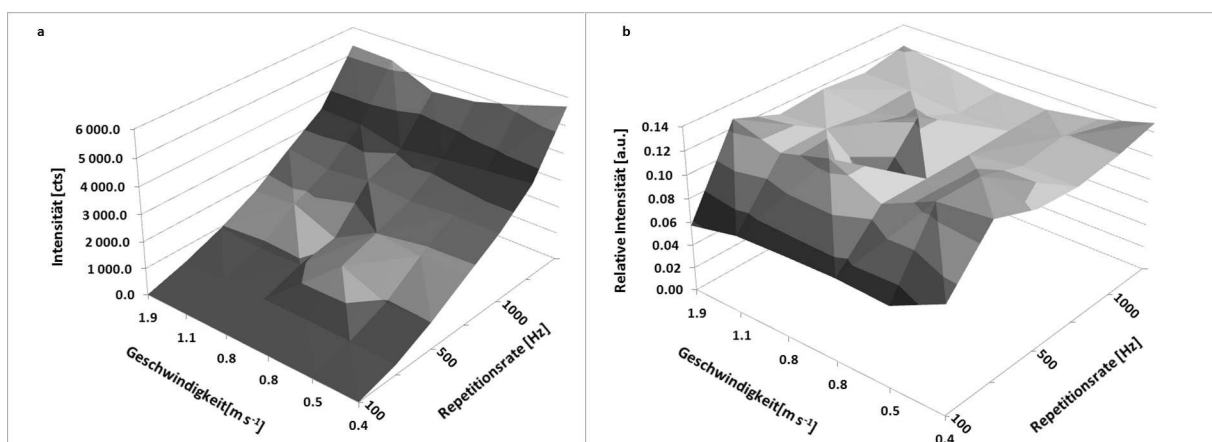
Eine schnelle Nachfokussierung der optischen Komponenten ist generell technisch nicht einfach umsetzbar, so dass eventuell systematische Fehler auftreten können, wenn die Probe sich nicht im Fokus befindet. Für die Bestimmung des Einflusses der nicht optimalen Fokussierung und somit auch des Arbeitsbereichs ist also eine Untersuchung des Einflusses der Defokussierung des Anregungslasers und der Sammeloptik notwendig. Zu diesem Zweck wurde der Einfluss des Abstandes zwischen der Probe und der Fokussier- und Sammellinse systematisch untersucht.

Die ermittelten absoluten und relativen Signalintensitäten sind in Abbildung 4.11 am Beispiel der Si I 288.16 nm Emissionslinie dargestellt. Bei den absoluten Emissionssignalen wurde wie erwartet ein Maximum im Fokus der Linse sowie eine Abnahme mit zunehmender Defokussierung infolge der Verringerung der Strahlungsintensität auf der Probenoberfläche beobachtet. Ab einem Abstand von -2 bzw. 3 mm wurde keine Plasmazündung beobachtet, da die Strahlungsintensität in diesem Fall unter der Schwelle der für die Zündung eines laser-induzierten Plasmas notwendigen Strahlungsintensität lag. Bei den relativen Signalintensitäten konnten dagegen in einem relativ großen Bereich um den Fokuspunkt herum keine signifikanten Änderungen beobachtet werden. Dies deutet darauf hin, dass eine schnelle und präzise Nachfokussierung der Optik nicht zwingend erforderlich ist, wenn bei der Quantifizierung die relativen oder normierten Signalintensitäten verwendet werden.



**Abb. 4.11:** Einfluss des Abstandes zwischen der Probe und der Fokussierlinse auf Signal- und Untergrundintensitäten (a) sowie auf relative Signalintensität (b) der Si I 288.16 nm Emissionslinie.

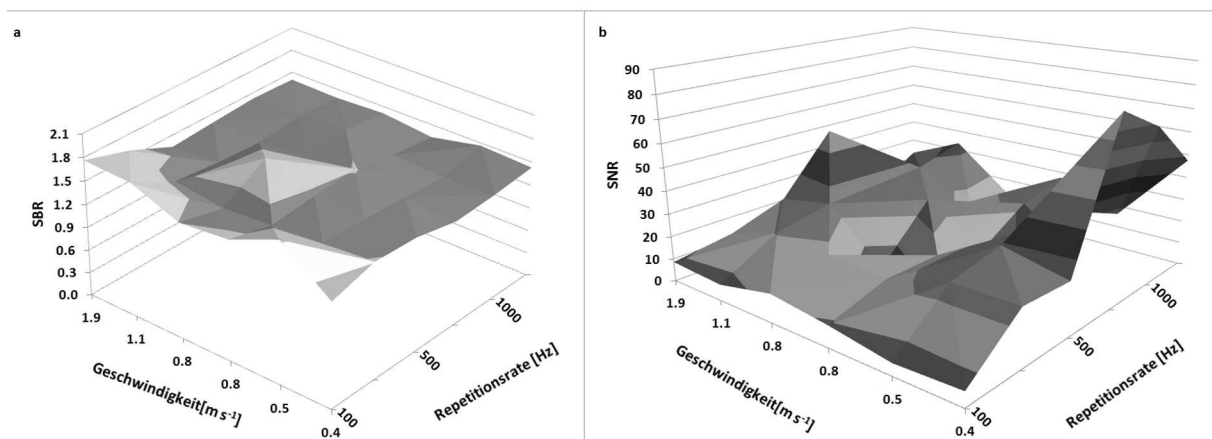
Anschließend wurde der Einfluss der Bandgeschwindigkeit auf die analytischen Parameter bei verschiedenen Repetitionsraten untersucht. Die Ergebnisse der Untersuchung sind in den Abbildungen 4.12 und 4.13 dargestellt. In Falle des verwendeten Aufbaus war ein Betrieb mit einer Repetitionsrate von maximal 4 kHz möglich. Höhere Repetitionsraten führten hier zur Sättigung des Detektors durch empfindliche Al I Emissionslinien bei 394.40 und 396.15 nm. Damit lag die Anzahl der Plasmen, welche während der Integrationszeit erfasst wurden, bei maximal möglicher Repetitionsrate bei 14.



**Abb. 4.12:** Einfluss der Probengeschwindigkeit und der Repetitionsrate auf die absoluten (a) und relativen (b) Signalintensitäten der Si I 288.16 nm Emissionslinie.

Ähnlich wie bei der Analyse von Stahl in Kapitel 4.1 konnte eine lineare Abhängigkeit zwischen den Signalintensitäten der Emissionslinien und der Repetitionsrate beobachtet werden (Abbildung 4.12a), was ebenfalls auf eine Zunahme der Anzahl der beobachteten Plasmen mit zunehmender Repetitionsrate zurückgeführt werden kann. Dagegen konnte beobachtet werden, dass die relativen Signalintensitäten im untersuchten Bereich nahezu unabhängig von der Repetitionsrate und von der Probengeschwindigkeit waren (Abbildung 4.12b). Dies deutet darauf hin, dass eine Kalibrierung des Systems bei niedrigen Probengeschwindigkeiten für den Einsatz bei höheren Geschwindigkeiten möglich ist, wenn relative Intensitäten verwendet werden. Dadurch kann sich der experimentelle Aufwand verringern, da die Proben bei geringen Geschwindigkeiten ohne den Einsatz von langen Förderbändern unter Laborbedingungen stabilisiert werden können.

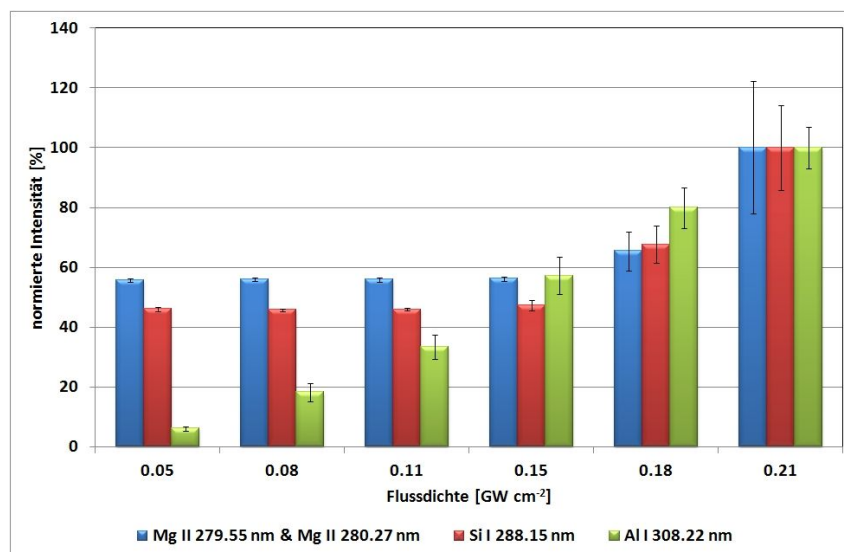
Bei dem Signal-zu-Untergrundverhältnis konnte kein signifikanter Einfluss der Bandgeschwindigkeit ermittelt werden. Dagegen konnte ähnlich wie in Kapitel 4.1 eine geringe Zunahme des Signal-zu-Untergrundverhältnisses mit zunehmender Repetitionsrate beobachtet werden, was auf eine Verbesserung des Nachweisvermögens deutet. Zusätzlich konnte eine Abnahme der SNR mit zunehmender Probengeschwindigkeit beobachtet werden. Das deutet darauf hin, dass das Nachweisvermögen bei den Analysen mit hoher Probengeschwindigkeit schlechter ist. Dadurch ist die bereits erwähnte Kalibrierung des Messsystems bei niedrigen Probengeschwindigkeiten nicht sinnvoll, da das Rauschen und somit auch die Empfindlichkeit von der Probengeschwindigkeit abhängig sind.



**Abb. 4.13:** Einfluss der Probengeschwindigkeit und der Repetitionsrate auf das Signal-zu-Untergrund- (a) und Signal-zu-Rausch-Verhältnis (b) der Si I 288.16 nm Emissionslinie.

Wie oben erwähnt, war der maximal mögliche Durchsatz des verwendeten Aufbaus durch die Integrationszeit des Spektrometers beschränkt und lag bei maximal 33 Proben pro Sekunde. Eine Möglichkeit für die Erhöhung des Durchsatzes ist die Verwendung von zwei Spektrometern. Hierbei ist zum einen der sequentielle Betrieb von beiden Spektrometern vorstellbar. Eine weitere Möglichkeit ist die Aufteilung des Laserstrahls mit Hilfe eines Strahlteilers und Zündung von zwei Plasmen an verschiedenen Orten. Um zu prüfen, ob dies bei dem verwendeten System möglich ist, wurde der Einfluss der Strahlungsintensität auf Signalintensitäten relevanter Emissionslinien untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.14 dargestellt.

Es konnte eine starke Zunahme der Intensität der Al I 308.22 nm Emissionslinie mit zunehmender Strahlungsintensität beobachtet werden. Dagegen konnten bei den Emissionslinien der Nebenbestandteile nahezu konstante relative Signalintensitäten bei niedrigen Strahlungsintensitäten beobachtet werden, was darauf zurückgeführt werden kann, dass bei diesen Bedingungen im untersuchten Spektralbereich nur der spektrale Untergrund beobachtet wurde. Somit ist die empfindliche Detektion von Magnesium und Silicium bei Strahlungsintensitäten kleiner als  $0.2 \text{ GW cm}^{-2}$  sowie von Kupfer bei Strahlungsintensitäten kleiner als  $0.1 \text{ GW cm}^{-2}$  mit dem verwendeten Aufbau nicht möglich. Zusammenfassend ergibt sich, dass eine Strahlteilung für die Erhöhung des Durchsatzes beim verwendeten Aufbau nicht sinnvoll ist.



**Abb. 4.14:** Einfluss der Strahlungsintensität auf Signalintensitäten, normiert auf den höchsten Wert.



### 4.2.3 Bestimmung des Nachweisvermögens

Für die erfolgreiche Online-Analyse der Aluminiumlegierungen in Recyclinganwendungen ist eine empfindliche Detektion notwendig, die eine Unterscheidung zwischen hochreinen Proben und Proben mit Konzentrationen der relevanten Elemente im unteren Prozentbereich ermöglicht. Zur Beurteilung, ob der entwickelte Prototyp für derartige analytische Fragestellungen geeignet ist, wurden Nachweisgrenzen für untersuchte Elemente unter Verwendung der relativen Intensitäten bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst. Es konnte festgestellt werden, dass die Nachweisgrenzen unter 1% m/m liegen, so dass das Nachweisvermögen des Systems für einige Fragestellungen bei der Sortierung von Aluminiumlegierungen ausreichend ist. Die quantitative Analyse der hochreinen Aluminiumlegierungen mit mehr als 99% m/m Aluminium, wie zum Beispiel die 1000er-Gruppe, wäre mit dem entwickelten Prototypen dagegen nicht möglich.

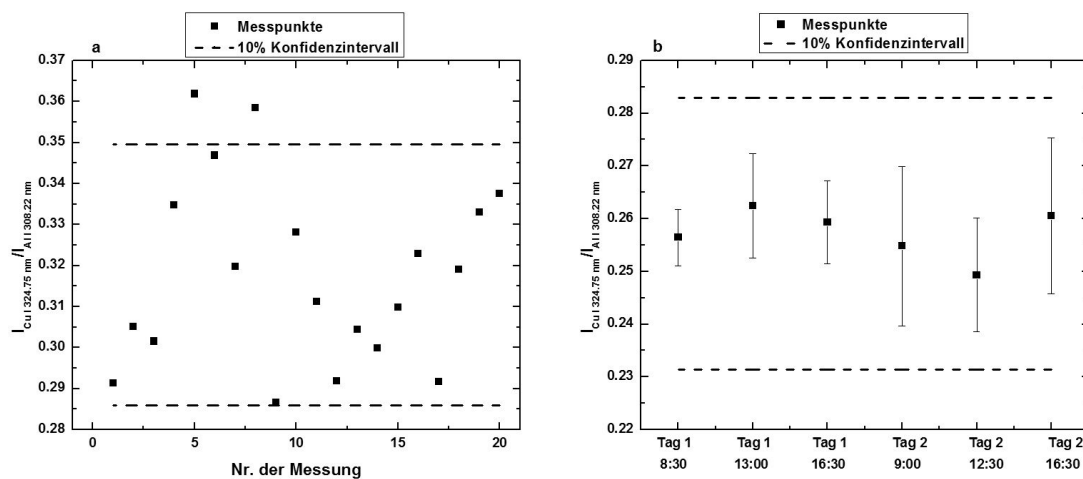
**Tab. 4.3:** Nachweisgrenzen des entwickelten Prototyps, gemessen bei  $1.9 \text{ m s}^{-1}$ .

Element	Emissionslinie [nm]	LOD [% m/m]
Mg	279.55	0.02
Si	288.16	0.3
Cu	324.75	0.6

Zusätzlich ist erkennbar, dass das Nachweisvermögen des entwickelten Prototyps schlechter als das Nachweisvermögen eines typischen LIBS-Systems ist.<sup>[5]</sup> Dies hat verschiedene Gründe. Zum einen ist die Integrationszeit mit 3.8 ms extrem kurz. Zum anderen erfolgten die Messungen ohne das Ausblenden der Kontinuum- und Bremsstrahlung, was zu einer Erhöhung des spektralen Untergrundes sowie des spektralen Rauschens führt. Zusätzlich besitzt der verwendete Detektor eine vergleichbar schlechte spektrale Auflösung, was dazu führt, dass die Intensität des spektralen Untergrundes pro Pixel deutlich höher ist, wie das bereits in Kapitel 4.1 beobachtet wurde.

#### 4.2.4 Untersuchung der Stabilität

Für die Bestimmung der Stabilität des entwickelten Systems wurde die Probe BAM-314 20 Mal untersucht. Dadurch konnten Standardabweichungen unter Wiederholbedingungen nach DIN ISO 5725  $s_r$  ermittelt werden.<sup>[147]</sup> Zusätzlich wurde diese Probe je 10 Mal an 6 verschiedenen Tagen untersucht, so dass dadurch Standardabweichungen unter Zwischenbedingungen  $s_i$  berechnet werden konnten. Beide Standardabweichungen der absoluten und relativen Signalintensitäten sind in Abbildung 4.15 und in Tabelle 4.4 wiedergegeben. Auch bei dieser Untersuchung konnte festgestellt werden, dass die Normierung vorteilhaft ist, da die Präzision besser ist. Zusätzlich konnte festgestellt werden, dass beide statistischen Parameter im Falle der relativen Intensitäten unter 10% liegen und keine Trends zeigen, so dass das entwickelte System als stabil betrachtet werden kann.



**Abb. 4.15:** Relative Signalintensität der Cu I 324.75 nm Emissionslinie unter Wiederholbedingungen (a) und Zwischenbedingungen (b).

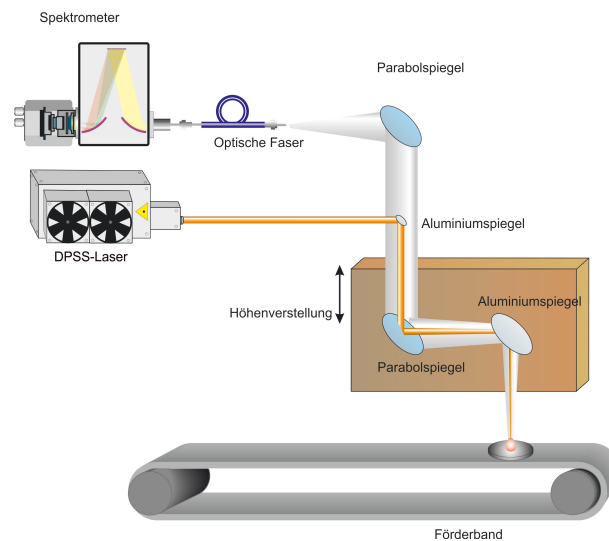
**Tab. 4.4:** Relative Standardabweichungen der absoluten und relativen Signalintensitäten unter Wiederhol- und Zwischenbedingungen.

Emissionslinie	absolute Signalintensität		relative Signalintensität	
	$s_r$	$s_i$	$s_r$	$s_i$
Cu I 324.75 nm	9%	5%	7%	2%
Mg II 279.55 nm	13%	7%	10%	3%
Si I 288.16 nm	7%	14%	5%	9%
Al I 308.22 nm	4%	5%	-	-

#### 4.2.5 Weiterentwicklung des experimentellen Aufbaus

Basierend auf den Voruntersuchungen an diesem Aufbau wurde ein weiterer experimenteller Aufbau entwickelt, welcher in Abbildung 4.16 dargestellt ist. Bei diesem Aufbau konnte die Robustheit deutlich verbessert werden, da die Anzahl der bewegten optischen Komponenten auf zwei (Fokussier- und Umlenkspiegel) reduziert wurde. Zusätzlich wurden hierbei parabolische Spiegel mit größerem Durchmesser verwendet, so dass die Empfindlichkeit des Systems im gesamten Spektralbereich höher war.

Es wurde ein parabolischer Spiegel für die Fokussierung der Laserstrahlung und für die Beobachtung der Plasmaemission verwendet. Die emittierte Strahlung wurde mit Hilfe eines identischen zweiten Spiegels fokussiert und durch eine optische Faser zum Spektrometer geleitet. Der Laserstrahl wurde mit Hilfe eines miniaturisierten Spiegels mit einem Durchmesser von 5 mm in den Strahlengang zwischen den beiden parabolischen Spiegeln eingekoppelt. Dadurch verringerte sich die Transmission um ca. 30%. Trotz dieser Abschirmung konnte eine deutliche Verbesserung der Transmission gegenüber dem ersten Prototypen beobachtet werden, da eine Sättigung des Detektors bereits bei 3 kHz beobachtet wurde.



**Abb. 4.16:** Schematischer Aufbau des verbesserten Prototyps.

Nachteilig war hierbei genauso wie beim ersten Aufbau die Tatsache, dass der Arbeitsabstand mit ca. 6 cm sehr gering war und dass der Fokus nur im Bereich von wenigen Zentimetern verstellt werden konnte. Damit wäre ein derartiges System unter realen Bedingungen nicht einsetzbar. Die Verwendung von Spiegeln mit höheren Brennweiten würde automatisch dazu führen, dass ein kleinerer Raumwinkel beobachtet und die Empfindlichkeit schlechter wird. Dieses Problem kann theoretisch durch Verwendung von Spiegeln mit höheren Durchmessern gelöst werden. Derartige Spiegel haben jedoch eine höhere Masse. Damit ist eine schnelle Nachfokussierung nicht mehr möglich und der Aufbau praktisch nicht einsetzbar.

Gleichzeitig besitzt das System MopaLIBS® einen vergleichbaren optischen Strahlenweg. Hier wird ebenfalls ein sehr großer parabolischer Spiegel zur Fokussierung der Laserstrahlung und Beobachtung des Plasmas verwendet. Dieser ist jedoch fest und die Nachfokussierung der Laserstrahlung und der gesammelten Emissionsstrahlung erfolgt durch die schnelle Bewegung von weiteren optischen Komponenten im kleinen Bereich mit hohen Geschwindigkeiten. Dadurch ist ein Arbeitsbereich von ca. 20 cm bei einer Nachfokussierung von einigen  $\text{cm s}^{-1}$  möglich.

Aus diesen Gründen wurde entschieden, weitere Experimente zum Einsatz von LIBS-Sensoren für die Online-Analyse bei der Sortierung von Aluminiumlegierungen mit dem MopaLIBS® durchzuführen. Deswegen wurde im nächsten Schritt das Nachweisvermögen von diesem System ermittelt und mit dem Nachweisvermögen des entwickelten Prototyps verglichen.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.5 zusammengefasst. Die Nachweisgrenzen des kommerziell erhältlichen Systems sind teilweise um eine Größenordnung besser, als die Nachweisgrenzen des verwendeten Prototyps, obwohl der beobachtete Raumwinkel deutlich kleiner als beim Prototypen ist. Dadurch können mit diesem System sämtliche aktuellen analytischen Fragestellungen bearbeitet werden, die bei der Online-Analyse bei der Sortierung von Aluminiumlegierungen auftreten können.

**Tab. 4.5:** Nachweisgrenzen von MopaLIBS<sup>®</sup> *line* in Gewichtsprozent, gemessen bei  $3 \text{ m s}^{-1}$ , im Vergleich zu den Nachweisgrenzen des entwickelten Prototyps.

	Linie [nm]	Prototyp	MopaLIBS
Mg	279.55	0.02	0.002
Si	288.16	0.3	0.11
Cu	324.75	0.6	0.02

#### 4.2.6 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Studie wurde ein Prototyp für die Online-Analyse von Aluminiumlegierungen entwickelt, optimiert und untersucht. Das System zeigte dabei ähnliches Verhalten wie der Laboraufbau aus Kapitel 4.1. Zusammenfassend konnte festgestellt werden, dass das Nachweisvermögen des Prototyps bei  $1.9 \text{ m s}^{-1}$  ausreichend war, um einige Fragestellungen bei der Sortierung von Aluminiumlegierungen zu bearbeiten. Allerdings wäre die Onlineidentifikation von hochreinen Aluminiumlegierungen mit mehr als 99% m/m Aluminium wie zum Beispiel bei der 1000er-Gruppe mit dem entwickelten Prototyp nicht möglich.

Im Verlauf der Arbeit konnten einige kritische Stellen des experimentellen Aufbaus identifiziert und in einem weiteren Aufbau eliminiert werden. Der zweite Prototyp zeigte sich allerdings in der Praxis als nicht einsetzbar. Deswegen wurden weitere Untersuchungen mit MopaLIBS<sup>®</sup> durchgeführt. Allerdings wären derartige experimentelle Anordnungen auf Grund der guten Transmission und hohen Empfindlichkeit ideal für Laboranwendungen geeignet.

Bei den Untersuchungen der Aluminiumlegierungen mit MopaLIBS<sup>®</sup> wurde selbst bei  $3 \text{ m s}^{-1}$  ein ausreichendes Nachweisvermögen ermittelt, um sämtliche aktuellen analytischen Fragestellungen bearbeiten zu können, die bei der Online-Analyse bei der Sortierung von Alu-

miniumlegierungen auftreten können. Somit konnte praktisch gezeigt werden, dass LIBS-Sensoren für die Online-Analyse von Aluminiumlegierungen bei deren Sortierung unter Standardbedingungen der Recyclingunternehmen, nämlich bei einer Förderbandgeschwindigkeit von  $3 \text{ m s}^{-1}$ , einsetzbar sind.



## 4.3 Verbesserung der analytischen Güteziffern durch Optimierung der Quantifizierungsalgorithmen

### 4.3.1 Experimenteller Teil

Für die Optimierung der Methoden wurden die Multielementanalysatoren MopaLIBS®*line*, *scan* und *preablation* im Zustand der Auslieferung an den Endkunden verwendet beziehungsweise waren die *line*- und *scan*-Systeme bereits in den Sortieranlagen integriert, so dass es sich hierbei um Kalibrierungen im Prozess handelt. Der wesentliche Unterschied zwischen allen drei Systemen ist der optische Strahlengang. Das *line*-System ist die einfachste Variante. Hierbei ist nur die Erfassung der Höhenprofile und eine einfache LIBS-Messung möglich. Für dieses System sind eine vorgeschaltete Vereinzelung des Analysematerials sowie eine Fokussierung der Proben in der Mitte des Förderbandes zwingend notwendig.

Das *scan*-System ermöglicht die Auslenkung des Analyselasers, so dass hierbei auf die Vereinzelung und Fokussierung der Proben verzichtet werden kann. Damit können die Probenstücke auf einer Förderbandbreite von 30 cm gemessen werden. Dadurch kann mit einer deutlich höheren Bandbelegung gearbeitet werden, was zu einer Verbesserung des Durchsatzes führen kann. Allerdings ist beim Einsatz eine 3D-Erfassung des Förderbandes durch die Sensoren eines Drittanbieters erforderlich. Des Weiteren ändern sich die optischen Strahlengänge mit der Auslenkung, so dass auch Signalintensitäten von der Auslenkung abhängen.

Beim MopaLIBS®*preablation* handelt es sich um eine weitere Erweiterung des *line*-Systems. Hier ist ein zweiter Laser integriert, der vor der eigentlichen Analyse eingeschaltet wird, um eine einige Mikrometer tiefe Ablationsspur zu erzeugen. Die anschließende LIBS-Analyse findet in dieser vorgereinigten Spur statt. Durch diese Vorreinigung wird der Einfluss der Inhomogenität im Oberflächenbereich und der Kontaminationen reduziert, was zu einer Verbesserung der Richtigkeit führen kann.

Alle drei Systeme wurden mit 29 Referenzmaterialien des Hamburger Aluminiumwerks kalibriert (Tabelle 7.4 im Anhang). Bei MopaLIBS®*line* und *preablation* lag die Geschwindigkeit des Förderbandes bei  $3 \text{ m s}^{-1}$ . Beim *scan*-System war die Geschwindigkeit bedingt durch die Ausleserate der vorgeschalteten 3D-Kamera auf  $2 \text{ m s}^{-1}$  beschränkt. Bei diesem System



wurden die Proben jeweils drei Mal in der Mitte sowie bei maximaler Auslenkung links und rechts gemessen (jeweils 15 cm).

Eine Zusammenfassung der experimentellen Bedingungen befindet sich in Tabelle 4.6. Die Anzahl der integrierten Laserpulse war bei MopaLIBS® *scan* und *preablation* bedingt durch wesentlich komplexere optische Strahlengänge und einer somit etwas geringeren Effizienz der Beobachtungsoptik, deutlich höher als beim *line*-System. Somit war auch die Integrationszeit höher und die Detektorausleserate geringer.

**Tab. 4.6:** Gerätespezifische Parameter der drei verwendeten MopaLIBS®-Systeme.

Typ	<i>line</i>	<i>scan</i>	<i>preablation</i>
Seriennummer	20140601	20141102	20141101
Spektralbereich [nm]	242.58-413.31	242.760-412.43	215.23-339.04 und 328.08-432.31
Integrationszeit [ms]	0.9	1.6	2.2
Anzahl der Laserpulse	16	30	42
Detektorausleserate [Hz]	303	249	217

Trotz der unterschiedlichen Spektrometer wurde vor allem in Hinblick auf zukünftige Übertragbarkeit der Methoden entschieden, bei allen drei Systemen nahezu identische Datenvorverarbeitungsmethoden einzusetzen. Bei den erstellten Kalibrierungen handelte es sich um Kalibrierungen für den gesamten Konzentrationsbereich. Diese Vereinfachung wurde verwendet, um eine bessere Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten. In der Realität sind die Kalibrierungen in derartigen Fragestellungen wesentlich komplexer, da die Genauigkeit abhängig vom System durch mehrere Kalibrierungen mit kleineren Konzentrationsbereichen verbessert werden kann.

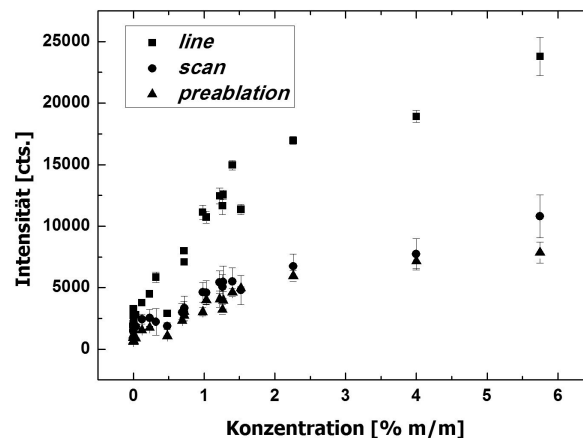
Im Rahmen der Validierung der Methode wurden an dem System mit Vorablation 17 reale Proben untersucht, die von einem Aluminiumhersteller zur Verfügung gestellt wurden. Es handelte sich um Produktionsabfälle mit folgenden Dimensionen (BxHxT) 20 cm x 5 cm x 0.2 cm. Diese wurden durch den Auftraggeber vorher mit Funkenemissionsspektroskopie und Röntgenfluoreszenzanalyse untersucht. Die ermittelten Elementgehalte sind in Tabelle 7.5 im Anhang wiedergegeben.

Jede Probe wurde je zehn Mal bei  $3 \text{ m s}^{-1}$  untersucht. Bei jeder Messung wurden mehrere

Spektren detektiert, die zu einem Objektspektrum gemittelt wurden. Dieses wurde anschließend ausgewertet. Basierend auf den Ergebnissen der Analyse wurden die aufgenommenen Spektren zu einzelnen Legierungsklassen zugeordnet. Die chemische Zusammensetzung der verwendeten Klassen ist in Tabelle 3.1 wiedergegeben.

#### 4.3.2 Bestimmung des Nachweisvermögens

Eines der Probleme der multivariaten Analysemethoden ist die Tatsache, dass es keinen einheitlichen Algorithmus zur Berechnung der Nachweisgrenzen gibt. Deswegen wurde das Nachweisvermögen der drei Systeme durch die Bestimmung der Nachweisgrenzen der univariaten Kalibrierung ermittelt. Typische gemessene Kalibrierfunktionen sind in Abbildung 4.17 am Beispiel von Kupfer gezeigt. Hierbei ist erkennbar, dass die Signalintensitäten des *line*-Systems deutlich höher sind, was auf die höhere Transmissionseffizienz durch den einfacheren Strahlengang zurückgeführt werden kann.



**Abb. 4.17:** Abhängigkeit der Signalintensität der Cu I 324.75 nm Emissionslinie von der Konzentration für drei untersuchte Systeme.

Die ermittelten Nachweisgrenzen sind in Tabelle 4.7 zusammengefasst. Es konnte beobachtet werden, dass das Nachweisvermögen beim *scan*-System schlechter als beim *line*-System ist. Die Ursache hierfür ist die schlechtere Empfindlichkeit, welche durch den komplexeren Strahlengang verursacht ist. Dagegen ist das Nachweisvermögen beim *preablation*-System besser als bei den anderen beiden Systemen, obwohl auch hier die Sammeleffizienz geringer ist.

Grund für eine derartige Verbesserung des Nachweisvermögens ist die Tatsache, dass bei diesem Gerät zwei Spektrometer mit wesentlich höherer Auflösung verwendet wurden, so dass das spektrale Rauschen geringer war. Insgesamt lässt sich schlussfolgern, dass das Nachweisvermögen bei allen drei Systemen ausreicht, um die Aluminiumknetlegierungen zu sortieren.

**Tab. 4.7:** Nachweisgrenzen der drei verwendeten MopaLIBS-Systeme in Gewichtsprozent.

	Emissionslinie [nm]	<i>line</i>	<i>scan</i>	<i>preablation</i>
Cu	324.75	0.02	0.06	0.01
Fe	373.33	0.13	0.35	0.09
Mg	279.55	0.002	0.008	0.001
Mn	403.04	0.05	0.34	0.04
Si	288.16	0.11	0.17	0.05
Zn	328.23	0.12	0.3	0.24

### 4.3.3 Optimierung der Datenvorverarbeitung

Einer der wichtigsten Schritte bei der multivariaten Analyse ist die Vorbehandlung der Daten. Diese wurden im ersten Schritt systematisch untersucht und optimiert. Neben der Minimierung der Fehler ist bei schnellen Online-Analysen auch die Zeit, die ein System für die Auswertung benötigt, sehr wichtig, weshalb bei den nachfolgenden Untersuchungen auch die Rechenzeit für einzelne Vorverarbeitungsmethoden mitberücksichtigt wurde. Obwohl alle multivariaten Methoden die relevanten Informationen in einem Datensatz ermitteln, ist die Einschränkung des Spektralbereichs trotzdem sinnvoll, da hierbei unnötiges Rauschen eliminiert wird. Zusätzlich wird die Datenmenge reduziert und die Geschwindigkeit der Auswertung verbessert.

Dadurch, dass die Proben nicht immer ruhig auf dem Fließband bewegt werden und eine Nachfokussierung erschwert ist, war eine Normierung notwendig. Ein weiterer Grund für die Normierung ist die Tatsache, dass beim *scan*-System die Emissionsintensitäten, bedingt durch die unterschiedlichen optischen Weglängen, von der Auslenkung und somit von der Position der Probe auf dem Förderband abhängig sind.

Als Folge der Notwendigkeit der Normierung war es auch notwendig, bei der Wahl des

Spektralbereichs auch die Intensitäten des Matrixelements miteinzubeziehen. Im verwendeten Spektralbereich konnten Al I 308.22 nm, Al I 309.27 nm, Al I 394.40 nm sowie Al I 396.15 nm Emissionslinien beobachtet werden. Da bei den industriellen Anwendungen andere Bedingungen als im Labor herrschen und die Materialien oft kontaminiert sind, treten in Spektren oft Emissionslinien der Alkali- und Erdalkalielemente auf, so dass bei der Wahl eines großen Spektralbereichs ein systematischer Fehler auftreten kann, wenn beim Einsatz im Prozess in diesem Bereich Emissionslinien der Störelemente auftreten. Aus diesem Grund war die Verwendung des Bereichs zwischen 390 und 400 nm nicht sinnvoll, da Calcium, welches oft als Verunreinigung der Oberfläche auftreten kann, zwei Atomemissionslinien bei 393.36 und 396.84 nm besitzt. Auch bei der weiteren Auswahl der Spektralbereiche wurden mögliche Interferenzen mit weiteren Emissionslinien von Ca, K, Na berücksichtigt, weshalb die ausgewählten Spektralbereiche möglichst schmal gehalten wurden. Eine Zusammenfassung der verwendeten Bereiche befindet sich in Tabelle 4.8.

**Tab. 4.8:** Bei der Kalibrierung verwendete Spektralbereiche.

Element	Bereich [nm]
Cr	307-313, 356-362
Cu	307.1-315, 322-329
Fe	270-276, 306-311, 335.5-355
Mg	277-284, 305-315
Mn	393-407
Ni	307-313, 340-360
Si	250-265, 286-315
Zn	307.1-315, 328.5-337

Im weiteren Verlauf wurden unterschiedliche Arten der Normierung systematisch untersucht, die in Tabelle 4.9 samt Ergebnissen am Beispiel der Kupferkalibrierung mit dem *line*-System wiedergegeben sind. Es konnte festgestellt werden, dass die Normierung auf den Mittelwert zu niedrigen Fehlerwerten und einem hohem Bestimmtheitsmaß führt. Zusätzlich ist die Rechenzeit sehr gering, weshalb im Folgenden dieser Algorithmus verwendet wurde.

**Tab. 4.9:** Vergleich der unterschiedlichen Normierungsalgorithmen am Beispiel einer PLS-Regression für Kupfer am *line*-System.

	RMSEC	BIAS [ $10^{-8}$ ]	$R^2$	RMSECV	Zeit [ms]
ohne Normierung	0.17	-4.13	0.983	0.24	0
Normierung auf Mittelwert	0.14	-4.13	0.989	0.20	0.13
Normierung auf Maximum	0.15	5.16	0.988	0.24	0.13
Vektornormierung	0.13	-5.37	0.991	0.18	0.15
Normierung auf Median	0.19	103	0.980	0.30	0.21
Normierung auf $I_{308.4 \text{ nm}}$	0.15	-36	0.987	0.22	0.10

Eine weitere wichtige Vorverarbeitungsmethode ist die Untergrundkorrektur, weil hierdurch störende Informationen entfernt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden drei unterschiedliche Methoden der Untergrundkorrektur untersucht und die Ergebnisse sind in Tabelle 4.10 zusammengefasst. Die analytischen Güteziffern der untersuchten Algorithmen der Untergrundkorrektur sind vergleichbar. Als optimaler Algorithmus wurde die Subtraktion der minimalen Emissionsintensität im ausgewählten Spektralbereich verwendet. Die Annahme des konstanten Untergrundes ist beim komplexen Untergrund der laserinduzierten Plasmen zwar nicht ganz richtig<sup>[5]</sup>, die Subtraktion eines konstanten Wertes ist allerdings wenig rechenintensiv, so dass die Rechenzeit für eine derartige Untergrundkorrektur um den Faktor zwei geringer ist als bei der Verwendung von den anderen Methoden wie dem dynamischen Mittelwert oder dem gleitenden Median.

**Tab. 4.10:** Vergleich der unterschiedlichen Algorithmen der Untergrundkorrektur am Beispiel einer PLS-Regression für Kupfer am *line*-System.

	RMSEC	BIAS [ $10^{-8}$ ]	$R^2$	RMSECV	Zeit [ms]
Minimum	0.14	84	0.990	0.21	0.11
Gleitender Mittelwert	0.12	5.8	0.992	0.20	0.24
Stückweise linear	0.13	-12	0.990	0.21	0.22

In der Literatur sind auch weitere Vorverarbeitungsmethoden wie zum Beispiel Glättung bekannt, die zwar eine Verbesserung der Kalibriermodelle verursachen können, aber auch

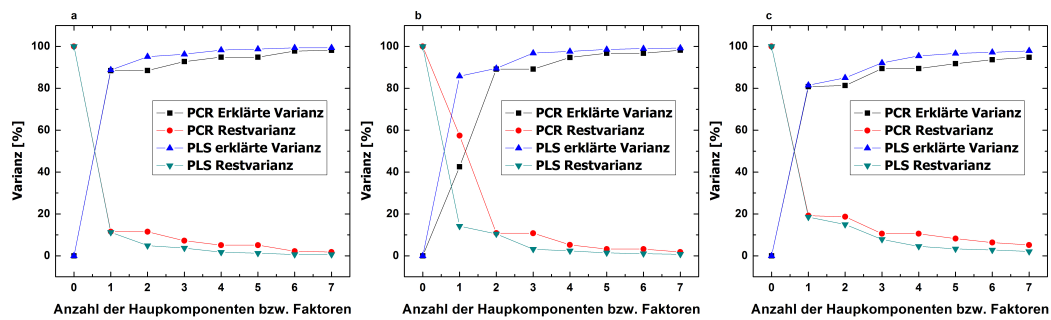
Zeit kosten. Deswegen wurden diese nicht verwendet. Wichtig ist jedoch auch die Reihenfolge der Datenvorverarbeitung, die ebenfalls untersucht wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.11 zusammengefasst. Es konnte festgestellt werden, dass die Wahl des Spektralbereichs, Untergrundkorrektur und anschließende Normierung die besten Ergebnisse liefert. Das kann dadurch erklärt werden, dass störenden Informationen wie Untergrund oder Emissionsintensitäten anderer Nebenbestandteile vor der Normierung aus dem Datensatz entfernt werden.

**Tab. 4.11:** Vergleich der Reihenfolge der Datenvorverarbeitung am Beispiel einer PLS-Regression für Kupfer am *line*-System.

Reihenfolge	RMSEC	BIAS [ $10^{-8}$ ]	$R^2$	RMSECV
Spektralbereich, Untergrundkorrektur, Normierung	0.14	83.60	0.990	0.21
Untergrundkorrektur, Spektralbereich, Normierung	0.14	83.60	0.989	0.21
Normierung, Spektralbereich, Untergrundkorrektur	0.13	13.30	0.991	0.25
Untergrundkorrektur, Normierung, Spektralbereich	0.13	2.11	0.990	0.34
Normierung, Untergrundkorrektur, Spektralbereich	0.14	34	0.990	0.33

#### 4.3.4 Kalibrierung

Anschließend wurden Systeme mittels Hauptkomponenten- und PLS-Regressionen kalibriert. Die Wahl der Anzahl der verwendeten Hauptkomponenten bei PCR beziehungsweise latenten Variablen bei PLS erfolgte über die erklärte Varianz (z.B. Kupfer in Abb. 4.18). In den meisten Kalibrierungen war die erklärte Varianz größer als 95%. Es konnte zusätzlich beobachtet werden, dass bei der Verwendung von PLS-Regressionen weniger latente Variablen notwendig waren als bei PCR, um die gewünschte erklärte Varianz zu erreichen (Tabelle 4.12). Solche Effekte wurden bereits oft beim Vergleich beider chemometrischer Modelle in anderen Anwendungen beobachtet.<sup>[82, 89]</sup> Diese können dadurch erklärt werden, dass PLS im Gegensatz zu PCR auch den Zusammenhang zur Zielgröße berücksichtigt.<sup>[73]</sup>

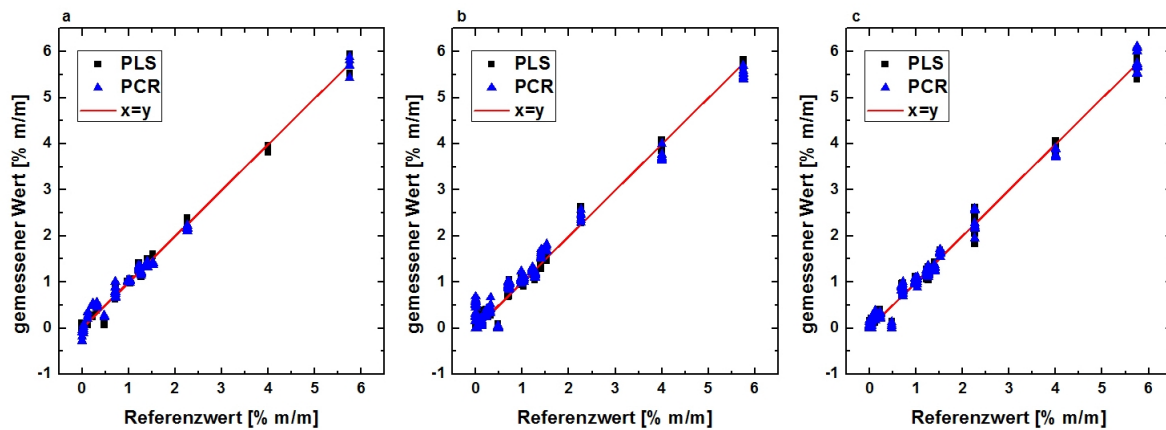


**Abb. 4.18:** Erklärte Varianz sowie Restvarianz der PCR- und PLS-Kalibrierung für Kupfer gemessen mit *line* (a), *scan* (b) und *preablation* (c).

**Tab. 4.12:** Anzahl der bei den PCR- und PLS-Regressionen verwendeten latenten Variablen.

	<i>line</i>		<i>scan</i>		<i>preablation</i>	
	PCR	PLS	PCR	PLS	PCR	PLS
Cr	6	6	6	6	6	5
Cu	7	6	7	6	6	5
Fe	6	5	6	5	5	5
Mg	6	6	6	5	5	5
Mn	7	3	6	4	4	4
Ni	7	6	7	5	7	7
Si	6	5	7	5	6	6
Zn	7	7	7	7	7	7

Eine Auftragung der durch die Kalibrierung vorhergesagten Werte gegen Referenzwerte ist Abbildung 4.19 für beide multivariaten Modelle und alle drei Systeme am Beispiel von Kupfer dargestellt. Es ist erkennbar, dass eine gute Korrelation zwischen den beiden Werten gegeben ist. Lediglich bei Mangan wurden bei Konzentrationen über 0.8% m/m Abweichungen vom linearen Verhalten festgestellt, die auf Selbstabsorption zurückgeführt werden könnten. Dadurch ist die Richtigkeit der Ergebnisse in diesem Bereich nicht optimal. Dies hat allerdings keinen negativen Einfluss auf diese Applikation, da die Grenze für die Unterscheidung zwischen hochreinen Aluminiumlegierungen und manganhaltigen Aluminiumlegierungen bei einer Mangankonzentration von 0.3% m/m liegt (Tabelle 3.1).



**Abb. 4.19:** Auftragung von den durch die Kalibrierung vorhergesagten Werten gegen die Referenzwerte für Kupfer gemessen mit *line* (a), *scan* (b) und *preablation* (c).

Die analytischen Güteziffern für die Kalibrierungen aller drei Geräte mit beiden Modellen sind in den Tabellen 4.13 und 4.14 zusammengefasst. Es konnte beobachtet werden, dass sowohl der RMSEC als auch der RMSECV in den meisten Fällen bei der Verwendung der PLS besser war als bei der Verwendung der PCR. Allerdings sind diese Unterschiede nicht signifikant, da beide Modelle in der Regel ähnliche Ergebnisse produzieren, wenn die Anzahl der latenten Variablen beziehungsweise der Hauptkomponenten richtig eingestellt ist.<sup>[148]</sup>

Auch der lineare Zusammenhang zwischen den vorhergesagten Werten und den Referenzwerten war bei der Verwendung der PLS-Regression geringfügig besser. Grund hierfür ist die Tatsache, dass die PLS-Regression etwas robuster ist als die PCR, so dass der Einfluss der Interferenzen oder geringen Abweichungen vom linearen Verhalten bei der Quantifizierung geringer wird.<sup>[73, 148]</sup>



**Tab. 4.13:** Analytische Güteziffern der PCR-Kalibrierungen.

		Analyt					
		Cu	Fe	Mg	Mn	Si	Zn
<i>line</i>	RMSEC	0.15	0.059	0.14	0.060	0.49	0.077
	BIAS [ $10^{-8}$ ]	-6.2	4.3	-0.1	4.4	-12.8	-10.8
	R <sup>2</sup>	0.987	0.964	0.974	0.949	0.988	0.925
	RMSECV	0.15	0.064	0.16	0.064	0.57	0.087
<i>scan</i>	RMSEC	0.24	0.10	0.27	0.13	0.53	0.10
	BIAS [ $10^{-8}$ ]	-8.4	6.0	0.8	-2.2	-10.1	14.5
	R <sup>2</sup>	0.966	0.875	0.951	0.836	0.985	0.989
	RMSECV	0.25	0.11	0.28	0.13	0.55	0.11
<i>preablation</i>	RMSEC	0.15	0.061	0.17	0.13	0.66	0.10
	BIAS [ $10^{-8}$ ]	13.0	5.1	-1.2	1.6	-5.3	14.5
	R <sup>2</sup>	0.988	0.962	0.983	0.846	0.977	0.989
	RMSECV	0.154	0.064	0.17	0.13	0.68	0.11

**Tab. 4.14:** Analytische Güteziffern der PLS-Kalibrierungen.

		Analyt					
		Cu	Fe	Mg	Mn	Si	Zn
<i>line</i>	RMSEC	0.11	0.052	0.11	0.12	0.33	0.025
	BIAS [ $10^{-8}$ ]	5.0	-5.8	-38	8.5	-20	-15
	R <sup>2</sup>	0.993	0.971	0.993	0.852	0.994	0.992
	RMSECV	0.16	0.071	0.19	0.12	0.56	0.078
<i>scan</i>	RMSEC	0.14	0.073	0.25	0.13	0.44	0.058
	BIAS [ $10^{-8}$ ]	-8.5	1.7	30	2.5	2.0	-9.7
	R <sup>2</sup>	0.989	0.942	0.960	0.843	0.990	0.997
	RMSECV	0.19	0.099	0.36	0.10	0.60	0.23
<i>preablation</i>	RMSEC	0.15	0.056	0.16	0.12	0.34	0.032
	BIAS [ $10^{-8}$ ]	3.8	0.9	36	-1.5	-11	1.4
	R <sup>2</sup>	0.988	0.968	0.984	0.861	0.994	0.999
	RMSECV	0.18	0.069	0.21	0.11	0.57	0.13

### 4.3.5 Validierung

Im nächsten Schritt wurde die optimierte Methode mit realen Proben, welche bei einer Förderbandgeschwindigkeit von  $3 \text{ m s}^{-1}$  bewegt wurden, validiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.15 zusammengefasst. Es konnte festgestellt werden, dass die Fehler der Validierung mit den Fehlern der Kreuzvalidierung vergleichbar sind. Lediglich beim BIAS wurden bei der Validierung schlechtere Werte beobachtet als bei der Kreuzvalidierung. Grund hierfür ist die Tatsache, dass beide verwendeten Probensets unterschiedlich sind. Während bei der Kalibrierung reine Referenzmaterialien verwendet wurden, handelte es sich bei den Proben für die Validierung um reale Produktionsabfälle, deren Oberfläche anders behandelt wurde oder oxidiert und kontaminiert war. Somit war auch die Wechselwirkung des Laserstrahls mit diesen Proben etwas anders als bei den Referenzproben.

**Tab. 4.15:** Ergebnisse der Validierung bei  $3 \text{ m s}^{-1}$ .

	Element					
	Cu	Fe	Mg	Mn	Si	Zn
RMSEP	0.022	0.046	0.16	0.031	0.077	0.013
BIAS	-0.01	-0.001	0.002	-0.003	0.01	-0.001
R <sup>2</sup>	0.872	0.970	0.994	0.985	0.958	0.833

Anschließend wurde die Richtigkeit der Sortierung bei einer Förderbandgeschwindigkeit von  $3 \text{ m s}^{-1}$  untersucht. Hierfür wurden zehn Wiederholmessungen pro Probe durchgeführt. Die Ergebnisse der Untersuchung sind in Tabelle 4.16 zusammengefasst. Es konnte in den meisten Fällen eine relativ hohe Richtigkeit ermittelt werden. Auffällig ist allerdings die Tatsache, dass die 1000er-Gruppe 17 Proben enthält. Theoretisch sollen es allerdings 20 sein. Somit wurden drei Spektren als "Rest" klassifiziert, was den Durchsatz reduziert. Grund hierfür ist die Tatsache, dass in diesem Fall die eingestellten Konzentrationsgrenzen fest sind und die gemessenen Werte knapp außerhalb dieser Grenzen liegen. Als Lösung hierfür ist eine Berücksichtigung des Fehlers bei der Klassifikation vorstellbar, denn der gemessene Wert entspricht nicht dem wahren Wert, sondern liegt mit einer Wahrscheinlichkeit von 99.7% im Bereich der doppelten Standardabweichung um den wahren Wert.<sup>[149]</sup>

Des Weiteren ist es auffällig, dass bei den 5000er- und 6000er-Gruppen Fehlwürfe auf-

getreten sind. Grund hierfür ist die Tatsache, dass die Konzentrationsgrenzen dieser Gruppen nah an den Konzentrationsgrenzen anderer Gruppen liegen. Besonders bei der 6000er-Gruppe ist die Anzahl der Fehlwürfe besonders hoch, denn diese Gruppe ist so definiert, dass der Siliciumgehalt genau zwischen den Siliciumgehalten der 1000er- und der 4000er-Gruppen liegt. Dadurch dass die Grenzen so eng beieinander liegen, sind derartige Fehlwürfe bei den ermittelten Fehlerwerten unvermeidbar.

**Tab. 4.16:** Richtigkeit der Sortierung realer Proben bei  $3 \text{ m s}^{-1}$ .

	Gruppe						
	1000	2000	3000	4000	5000	6000	7000
Richtig identifiziert	17	-	30	-	50	29	-
Falsch identifiziert	0	-	0	-	1	9	-
Gesamt	17	-	30	-	51	38	-
Richtig in %	100%	-	100%	-	98%	76%	-
Falsch in %	0%	-	0%	-	2%	24%	-

Auf den ersten Blick erscheinen diese Fehlwürfe als kritisch und dieser unvermeidbare systematische Fehler lässt vermuten, dass die Methode für diese Fragestellung ungeeignet ist. Allerdings ist die oben dargestellte Richtigkeit nicht der entscheidende Parameter für eine erfolgreiche Sortierung der Proben. Derartige Fehlwürfe können im Recyclingbereich sogar gewünscht sein. Entscheidend für einen Recyclingbetrieb als Produzenten und auch für eine Gießerei als Kunden ist eher die chemische Zusammensetzung der einzelnen sortierten Fraktionen, die innerhalb der gewünschten Spezifikationen liegen muss.

Für die Berechnung solcher Werte ist die Kenntnis der Masse einzelner Stücke notwendig. Für die Untersuchungen bei der Validierung ist allerdings die Annahme der gleichen Massen bei allen Proben, zum Beispiel 1 g, ausreichend. Mit Hilfe der gemessenen Analysewerte und der angenommenen Masse kann die chemische Zusammensetzung einzelner Fraktionen ermittelt werden. Dieselbe Berechnung mit Referenzwerten ergibt allerdings den zu erwartenden Wert für jede einzelne Fraktion. Durch den Vergleich beider Werte können Aussagen über systematische Fehler gemacht werden. Zusätzlich kann überprüft werden, ob die sortierten Fraktionen innerhalb der Spezifikationen liegen oder nicht.

Die Ergebnisse derartigen Berechnungen für diesen Sortierversuch sind in Tabelle 4.17 zusammengefasst. Es ist erkennbar, dass bei einigen Werten die Abweichungen der gemessenen Werte von den Referenzwerten relativ hoch sind. Allerdings liegen sowohl gemessene als auch tatsächliche chemische Zusammensetzungen einzelner Fraktionen innerhalb der Spezifikation. Somit war die Sortierung erfolgreich.

**Tab. 4.17:** Chemische Zusammensetzung einzelner Gruppen in Gewichtsprozent bei der Analyse realer Proben bei  $3 \text{ m s}^{-1}$ .

Gruppe	Element									
	Cu		Mg		Mn		Si		Zn	
	Ref.	Ist	Ref.	Ist	Ref.	Ist	Ref.	Ist	Ref.	Ist
1000	0.03	0.019	0.12	0.013	0.28	0.242	0.15	0.112	0.01	0.005
2000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3000	0.24	0.143	1.92	1.68	0.79	0.77	0.6	0.5	0.04	0.055
4000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5000	0.12	0.033	4.65	4.121	0.31	0.264	0.14	0.138	0	0.006
6000	0.16	0.092	0.87	0.556	0.15	0.111	0.73	0.763	0.01	0.005
7000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Rest	0.11	0.061	0.47	0.326	0.09	0.043	0.41	0.365	0.03	0.008

#### 4.3.6 Zusammenfassung

Im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen wurden die analytischen Güteziffern bei der Quantifizierung der Nebenbestandteile der Aluminiumlegierungen ermittelt. Durch univariate Kalibrierung konnte festgestellt werden, dass das Nachweisvermögen aller drei untersuchten Systeme vergleichbar ist. Dieses reicht aus, um sämtliche aktuellen analytischen Fragestellungen auf dem Gebiet der Sortierung von Aluminiumlegierungen bearbeiten zu können.

Durch die systematische Optimierung der Algorithmen der Datenvorverarbeitung konnte die Robustheit der multivariaten Methoden verbessert werden. Es konnte hierbei festgestellt werden, dass die Wahl des Spektralbereichs mit anschließender Untergrundkorrektur durch Subtraktion der minimalen Emissionsintensität gefolgt von Normierung auf den Mittelwert für die untersuchte Fragestellung optimal ist. Anschließend wurden unterschiedliche multivariate

Quantifizierungsmethoden wie PCR und PLS-Regression miteinander verglichen. Durch den Vergleich der analytischen Güteziffern konnte festgestellt werden, dass die PLS-Regression bei dieser Anwendung besser geeignet ist als die PCR.

Im Rahmen der anschließenden Validierung mit realen Proben konnte beobachtet werden, dass die Zuordnung einiger Proben zu einzelnen Gruppen fehlerhaft war, was durch die ermittelten Fehlerwerte verursacht werden kann. Allerdings konnte auch ermittelt werden, dass die chemische Zusammensetzung der sortierten Fraktionen trotz einiger Fehlklassifikationen bei der Analyse einzelner Stücke innerhalb der Spezifikationen dieser Fraktionen liegt. Zusammenfassend ergibt sich, dass die untersuchten Systeme für die Sortierung der Aluminiumlegierungen nach definierten Kriterien geeignet sind.

## 4.4 Übertragbarkeit der Methoden

### 4.4.1 Instrumenteller Teil

In der vorliegenden Arbeit wurde eine vereinfachte Methode für die Analyse von Aluminiumlegierungen übertragen, die in Kapitel 4.3 vorgestellt und optimiert wurde. Da die Messungen von Aluminiumlegierungen zur Warenausgangskontrolle gehören, lagen insgesamt 22 verschiedene Datensätze vor. Der Unterschied zwischen diesen Spektren sind unter anderem unterschiedliche Spektrometer und somit auch unterschiedliche Spektralbereiche, Empfindlichkeiten und dynamische Bereiche.

Zusätzlich wurden auch unterschiedliche Geräte verwendet, die in Tabelle 4.18 zusammengefasst sind. Neben allen drei Varianten von MopaLIBS® in unterschiedlichen Zuständen der Produktion, lag auch ein Datensatz von einem Testaufbau vor. Zusätzlich wurden die Spektren von verschiedenen FiberLIBS®-Systemen verwendet.

Bei FiberLIBS® handelt es sich um ein System, dass sowohl für die Online-Analyse in die industrielle Prozesse integriert werden kann als auch in Kombination mit einem Probenfisch im Bereich der Laboranalytik verwendet werden kann.<sup>[108]</sup> Das System besteht aus einer Steuereinheit und einem faseroptisch gekoppelten Messkopf, der einfach und flexibel in eine vorhandene Anlagentechnik integriert werden kann. Als Anregungsquelle wird ein Microchip-Laser verwendet, der in der Regel mit einer Repetitionsrate von 100 Hz betrieben wird. Anders als bei MopaLIBS® sind die optischen Strahlengänge fest, so dass der Arbeitsabstand in der Regel applikationsabhängig zwischen 5 und 10 cm liegt.

**Tab. 4.18:** Verwendete Geräte.

Seriennummer	Typ	Beschreibung
20130701	MopaLIBS® <i>line</i>	gemessen bei 1 m/s
20130701	MopaLIBS® <i>line</i>	gemessen bei 3 m/s
20140501	MopaLIBS® <i>line</i>	gemessen bei 1 m/s
20140502	MopaLIBS® <i>line</i>	gemessen bei 1 m/s, vor der Modifikation der Optik

Tab. 4.18: Fortsetzung.

Seriennummer	Typ	Beschreibung
20140502	MopaLIBS <sup>®</sup> <i>line</i>	gemessen bei 1 m/s, nach der Modifikation der Optik
20140503	FiberLIBS <sup>®</sup>	Auslieferungszustand
20140503	FiberLIBS <sup>®</sup>	Nach der Anpassung des Spektralbereichs
20140601	MopaLIBS <sup>®</sup> <i>line</i>	gemessen bei 1 m/s, vor dem Testbetrieb in der Recyclinganlage
20140601	MopaLIBS <sup>®</sup> <i>line</i>	gemessen bei 1 m/s, vor Ort beim Endkunden
20140601	MopaLIBS <sup>®</sup> <i>line</i>	gemessen bei 1 m/s, vor der Auslieferung an den Endkunden
20140601	MopaLIBS <sup>®</sup> <i>line</i>	gemessen bei 2 m/s, vor der Auslieferung an den Endkunden
20140601	MopaLIBS <sup>®</sup> <i>line</i>	gemessen bei 3 m/s, vor der Auslieferung an den Endkunden
20141101	MopaLIBS <sup>®</sup> <i>preablation</i>	gemessen bei 3 m/s
20141102	MopaLIBS <sup>®</sup> <i>scan</i>	gemessen bei 1 m/s, vor der Auslieferung an den Endkunden
20141102	MopaLIBS <sup>®</sup> <i>scan</i>	gemessen bei 1 m/s, vor der Auslieferung in der Recyclinganlage
-	Testaufbau	Test eines Faserlasers
SN7	FiberLIBS <sup>®</sup>	14 Bit Ausleserate
SN7	FiberLIBS <sup>®</sup>	16 Bit Ausleserate
SN9	FiberLIBS <sup>®</sup> <i>mobile</i>	16 Bit Ausleserate
SN12	FiberLIBS <sup>®</sup>	16 Bit Ausleserate
SN13	FiberLIBS <sup>®</sup>	14 Bit Ausleserate
SN13	FiberLIBS <sup>®</sup>	16 Bit Ausleserate

Der grundsätzliche Ablauf der Spektrenübertragung bestand darin, die Daten von einem Ursprungsgerät auf das Zielgerät zu übertragen. Hierfür wurden zwei Ansätze untersucht. Bei einem wurden Spektren von einem einzelnen Gerät (SN20140502, nach der Modifikation der Optik) auf das Zielgerät übertragen und dieses wurde anschließend kalibriert. Bei dem zweiten untersuchten Ansatz wurde mit Hilfe der Daten aller Geräte eine Datenbank erstellt und die Spektren wurden anschließend auf das Zielgerät übertragen. Beide Verfahren sind im Folgenden detailliert dargestellt. Anschließend wurden auf dem Zielgerät mit Hilfe der übertragenen Spektren nach demselben Prinzip wie in Kapitel 4.3 Methoden erstellt, welche für die Analyse der realen Spektren des Zielgeräts eingesetzt wurden. Als Proben wurden 29 Referenzmaterialien des Hamburger Aluminiumwerks verwendet (Tabelle 7.4 im Anhang). Zusätzlich wurden die optimierten Analysemethoden für die Quantifizierung bei der Analyse von realen Sekundärschrotten eingesetzt (Beschreibung in Kapitel 4.3). Da diese nur am Vorablationssystem (SN20141101) gemessen wurde, wurde dieses System als Zielgerät verwendet.

#### **4.4.2 Übertragung der Spektren von einem einzelnen Ursprungsgerät**

Für eine erfolgreiche Übertragung der Spektren vom Ursprungsgerät auf das Zielgerät müssen die Spektren einzelner Geräte modifiziert werden, damit sie miteinander vergleichbar sind. Hierfür sind eine Anpassung der Wellenlängenskala und eine Bestimmung der Empfindlichkeiten des Detektors notwendig. Eine Möglichkeit der Bestimmung der Empfindlichkeiten ist die Aufnahme der Emissionsspektren von Kalibrierlampen. Dies kann zum Beispiel nach der Produktion des Geräts und vor der Auslieferung erfolgen. Hierbei besteht allerdings die Gefahr, dass sich die Transmissionseigenschaften der verbauten optischen und optoelektronischen Komponenten beim Einsatz des Geräts, zum Beispiel beim Transport oder durch Gerätedrift, verändern. Deswegen ist eine Bestimmung der Transmissionseigenschaften vor Ort notwendig. In diesem Fall ist jedoch die Verwendung der Kalibrierlampen nur bedingt möglich, da die Sensoren einer Anlage meist schwer zugänglich sind.

Als eine alternative Lösung für die Bestimmung der Transmissionseigenschaften des Messsystems können die Emissionsspektren der Referenzproben, welche vor Ort aufgenommen wurden, verwendet werden. Diese müssen natürlich mit den Referenzspektren des Ursprungsgeräts verglichen werden. Da der Spektralbereich und die Auflösung der eingebauten Spektrometer bei fest eingestellten miniaturisierten Spektrometern gerätespezifische Parameter sind,



müssen die Wellenlängenskalen der beteiligten Geräte angepasst werden. Eine hier verwendete Lösung ist die stückweise Interpolation der Spektren auf eine neue Wellenlängenskala, die sich aus den Wellenlängenskalen der beiden Geräte zusammensetzt. Dadurch können die Spektren unterschiedlicher Systeme besser miteinander verglichen werden.

Im nächsten Schritt müssen die Transmissionseigenschaften des Ursprungsgeräts auf die Transmissionseigenschaften des Zielgeräts unter Verwendung der Emissionsspektren der Referenzmaterialien angepasst werden. Da die Emissionsspektren der laserinduzierten Plasmen eine starke Streuung der Signale zeigen können, wurden zur Verbesserung der Genauigkeit je zehn Spektren von drei unterschiedlichen Referenzmaterialien (164, 165 und 007 aus Tabelle 7.4 im Anhang) an beiden Geräten aufgenommen. Diese drei Materialien wurden gewählt, weil sie sich stark im Aluminiumgehalt unterscheiden (99.21, 76.68 und 93.17%) und somit den gesamten Konzentrationsbereich der Aluminiumlegierungen in Recyclinganwendungen abdecken.

Nach der Mittelwertbildung erfolgte eine Division der Mittelwertspektren vom Zielgerät durch die Mittelwertspektren vom Ursprungsgerät, so dass für jede der drei Legierungen individuelle Skalierungsfunktionen ermittelt wurden. Diese wurden anschließend gemittelt, um eine allgemeine Skalierungsfunktion für die Übertragung der Daten vom Ursprungs- auf das Zielgerät zu erhalten. Diese Funktion wurde anschließend genutzt, um alle Spektren des Ursprungsgeräts auf die Transmissionseigenschaften des Zielgeräts zu skalieren. Somit konnte eine Aufnahme der Spektren dieser Legierungen auf dem Zielgerät simuliert werden. Damit diese Spektren auch auf dem Zielgerät verwendet werden können, musste die Wellenlängenskala erneut angepasst werden. Hierfür müssen nur die Wellenlängen des Ursprungsgeräts und die zugehörigen Signalintensitäten aus der Datenmatrix entfernt werden.

Diese übertragenen Spektren des Ursprungsgeräts wurden anschließend für eine Kalibrierung des Zielgeräts verwendet und diese Kalibrierung mit einer realen Kalibrierung verglichen, welche mit den am Zielgerät aufgenommenen Daten erstellt wurde. Die ermittelten analytischen Güteziffern beider Kalibrierungen sind in den Tabellen 4.19 und 4.20 wiedergegeben. Beim Vergleich der analytischen Güteziffern konnte festgestellt werden, dass bei den meisten untersuchten Parametern keine signifikanten Unterschiede auftreten. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass in beiden Geräten ähnliche Spektrometer eingesetzt wurden, so dass der spektrale Bereich, die Empfindlichkeit und die Auflösung vergleichbar waren. Lediglich bei BIAS konnten etwas höhere Abweichungen beider Kalibrierungen beobachtet werden, was auf

einen unterschiedlich hohen systematischen Fehler deutet.

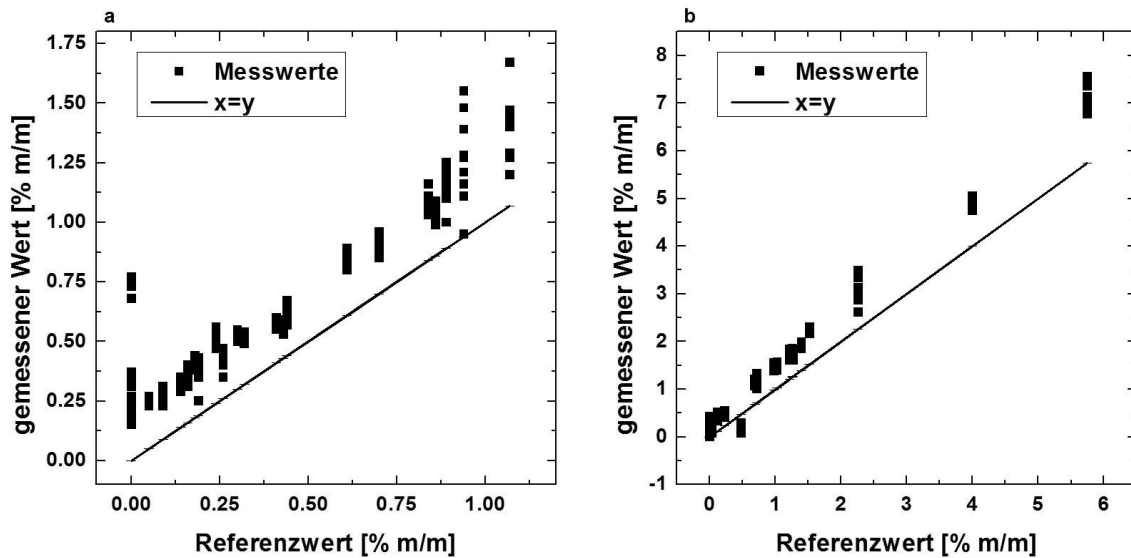
**Tab. 4.19:** Analytische Güteziffern des Zielgeräts bei der Verwendung von real aufgenommenen Spektren.

Element	RMSEC	BIAS [ $10^{-8}$ ]	$R^2$	RMSECV	BIASCV [ $10^{-2}$ ]	$R^2$ CV
Cu	0.14	-13.2	0.990	0.18	-2.4	0.981
Fe	0.059	-3.6	0.964	0.081	0.7	0.926
Mg	0.18	36.5	0.981	0.22	1.1	0.970
Mn	0.12	-1.5	0.861	0.16	-0.4	0.728
Si	0.46	23.7	0.989	0.72	-0.5	0.971
Zn	0.04	-0.4	0.999	0.47	9.9	0.965

**Tab. 4.20:** Analytische Güteziffern des Zielgeräts nach der Übertragung der Spektren von einem Ursprungsgerät.

Element	RMSEC	BIAS [ $10^{-8}$ ]	$R^2$	RMSEP	BIAS [ $10^{-2}$ ]	$R^2$
Cu	0.14	-3.6	0.989	0.18	-1.6	0.982
Fe	0.058	-1.6	0.966	0.075	0.4	0.937
Mg	0.18	-24.7	0.981	0.22	1.1	0.969
Mn	0.12	1.0	0.859	0.16	-0.8	0.726
Si	0.41	-9.0	0.991	0.69	-0.8	0.973
Zn	0.05	5.1	0.998	0.69	14.7	0.848

Im nächsten Schritt wurde die mit den transferierten Spektren erstellte Methode validiert, indem ihre Richtigkeit untersucht wurde. Hierfür wurden die am Gerät aufgenommenen Spektren mit dieser Methode ausgewertet. Die Ergebnisse der Untersuchungen wurden mit den Referenzwerten verglichen und sind in Abbildung 4.20 am Beispiel von Kupfer- und Eisen gezeigt. In beiden Fällen konnte eine systematische Abweichung festgestellt werden. Bei der Eisenkalibrierung konnte ein konstanter BIAS beobachtet werden. Bei der Kupferkalibrierung konnte dagegen eine vom idealen Wert abweichende Empfindlichkeit ermittelt werden.



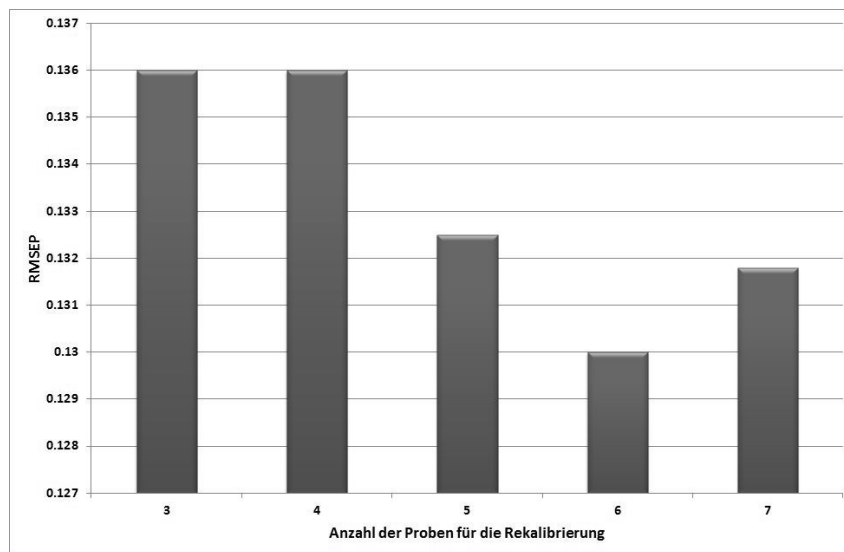
**Abb. 4.20:** Auftragung von den durch die Kalibrierung vorhergesagten Werten gegen die Referenzwerte für Eisen (a) und Kupfer (b) nach der Übertragung von Spektren von einem Ursprungsgerät.

Ein möglicher Grund für diese Abweichungen ist die Tatsache, dass die Proben zwar unterschiedliche Aluminiumkonzentrationen haben, die Konzentrationen der anderen Elemente, vor allem zum Beispiel Kupfer und Eisen bei Proben 164 und 007, ähnlich sind. Im Idealfall müssen also für alle Elemente je drei spezifische Proben verwendet werden, was allerdings bei sechs Elementen zu 180 Messungen führen würde. Ziel des Transfers ist allerdings auch die maximale experimentelle Vereinfachung der Validierung, so dass an dieser Stelle eine andere Lösung notwendig ist, die im Folgenden dargestellt ist.

Diese Abweichungen vom Idealverhalten können zum Beispiel durch eine einfache Korrektur mittels einer Funktion erster Ordnung gelöst werden. Eine derartige Rekalibrierungsfunktion ist bereits auf den Systemen implementiert: Sie bietet eine schnelle und effiziente Korrektur der Kalibrierungen beim Auftreten von systematischen Abweichungen wie zum Beispiel infolge von Gerätedrift. Bei der derartigen Korrektur werden Spektren von 2-3 Referenzmaterialien aufgenommen, ausgewertet und mit den Referenzwerten verglichen. Beim Auftreten von Abweichungen vom Idealverhalten wird eine lineare Regression durchgeführt. Die damit ermittelten Steigungen und Achsenabschnitte können anschließend für die Korrektur der Werte bei den Messungen im Prozess verwendet werden.

Im vorliegenden Fall wurde im ersten Schritt die Anzahl der für die Rekalibrierung not-

wendigen Referenzproben ermittelt. Zu diesem Zweck wurden die Rekalibrierungsfaktoren mit drei bis sieben Referenzproben ermittelt und somit fünf korrigierte Analysemethoden erstellt. Mit Hilfe dieser Methoden wurden die real aufgenommenen Spektren ausgewertet und die analytische Güteziffer bestimmt. In Abbildung 4.21 ist der RMSEP für Kupfer in Abhängigkeit von der Anzahl der Proben für die Rekalibrierung gezeigt. Es konnte hierbei keine signifikante Änderung der analytischen Güteziffern mit zunehmender Anzahl der Proben für die Rekalibrierung beobachtet werden. Somit ist eine Erhöhung der Anzahl der Proben nicht zwingend notwendig.



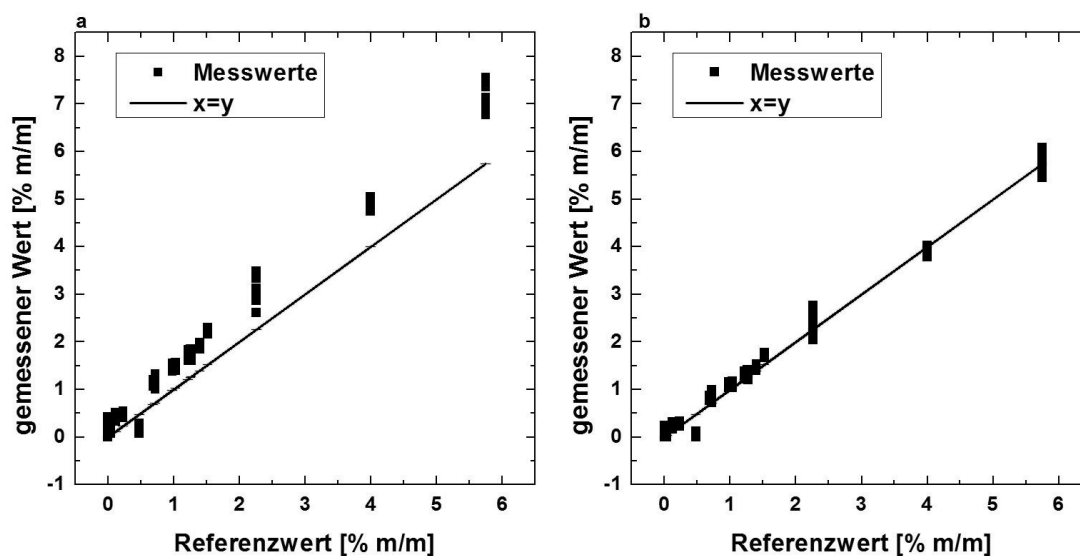
**Abb. 4.21:** Einfluss der Anzahl der Referenzproben für die Rekalibrierung auf den RMSEP am Beispiel von Kupfer.

In Tabelle 4.21 ist der Vergleich der analytischen Güteziffern nach der Korrektur gezeigt. Zum Vergleich sind auch die Ergebnisse nach der Korrektur mit maximaler Anzahl der Proben angegeben. Es konnte festgestellt werden, dass nach der Korrektur eine deutliche Verbesserung der analytischen Güteziffern auftritt. Es konnte auch beim Vergleich der Ergebnisse nach der Korrektur mit drei und mit 29 Referenzproben beobachtet werden, dass die Unterschiede der analytischen Güteziffern nicht signifikant sind. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass drei Referenzproben für die Rekalibrierung ausreichend sind. Somit können die Kosten des Verfahrens deutlich reduziert werden und der experimentelle Aufwand vereinfacht werden.

**Tab. 4.21:** Analytische Güteziffern des Zielgeräts nach der Übertragung der Spektren von einem Ursprungsgerät und deren Korrektur.

	Ohne Korrektur			Korrektur mit 3 Proben			Korrektur mit 29 Proben		
	RMSEP	BIAS [ $10^{-2}$ ]	$R^2$	RMSEP	BIAS [ $10^{-2}$ ]	$R^2$	RMSEP	BIAS [ $10^{-2}$ ]	$R^2$
Cu	0.50	-37	0.908	0.15	-4.9	0.988	0.14	-2.5	0.989
Fe	0.27	-24	0.595	0.12	0.76	0.858	0.12	0.25	0.875
Mg	0.35	27	0.932	0.81	-56	0.831	0.17	-1.3	0.984
Mn	0.14	-6	0.865	0.21	8.9	0.880	0.12	-1.9	0.883
Si	0.52	-20	0.988	0.45	-11	0.991	0.42	-7	0.991
Zn	0.40	0.9	0.998	0.31	-12	0.941	0.913	0.047	-0.6

Ein Beispiel der korrigierten Kalibrierfunktion ist in Abbildung 4.22 gezeigt. Es ist erkennbar, dass die korrigierte Kalibrierfunktion eine deutlich bessere Übereinstimmung mit den erwarteten Werten zeigt als eine nicht korrigierte.



**Abb. 4.22:** Auftragung von den durch die Kalibrierung vorhergesagten Werten gegen die Referenzwerte für Kupfer ohne (a) und mit (b) der Rekalibrierung nach der Übertragung von Spektren von einem Ursprungsgerät.

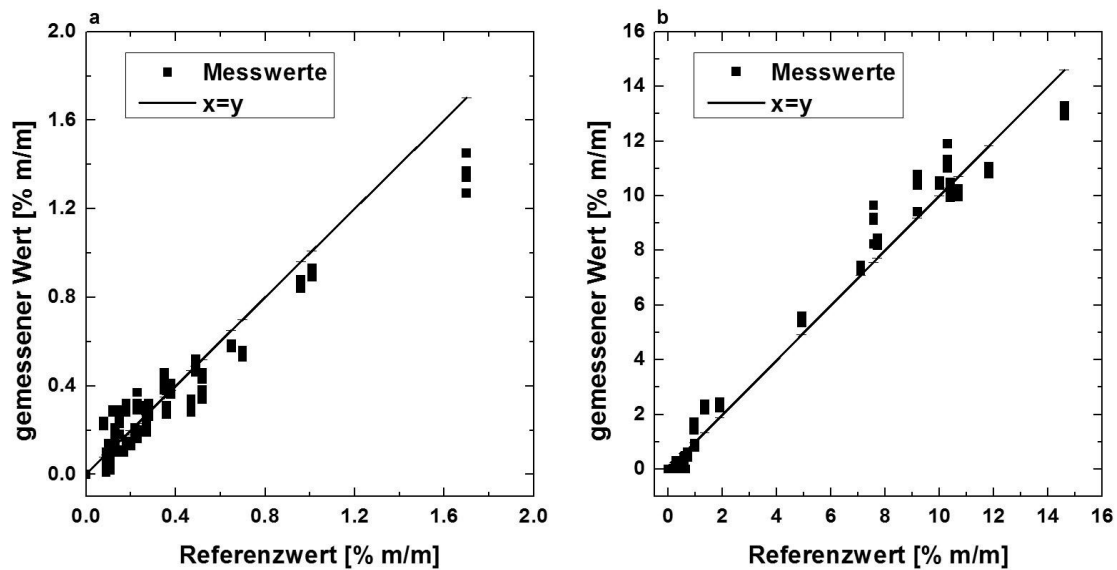
Abschließend wurde das entwickelte Verfahren an einem unabhängigen Probenstet validiert. Hierfür wurden 35 Referenzproben am Gerät 20141101 gemessen und mittels der nach

der Spektrenübertragung erstellten Kalibriermethode ausgewertet. Die ermittelten analytischen Güteziffern sind in Tabelle 4.22 wiedergegeben. Beim Vergleich der Werte mit den analytischen Güteziffern, welche bei der Verwendung des Kalibriersets ermittelt wurden, konnte eine leichte Verschlechterung des mittleren Fehlers und eine Verschlechterung des systematischen Fehlers beobachtet werden. Das kann durch bereits erklärte Unterschiede zwischen den Proben für die Kalibrierung und für die Validierung erklärt werden.

**Tab. 4.22:** Analytische Güteziffern des Zielgeräts nach der Übertragung der Spektren von einem Ursprungsgerät bei der Verwendung eines unabhängigen Probensets.

Element	RMSEP	BIAS[10 <sup>-2</sup> ]	R <sup>2</sup>
Cu	0.11	-8.1	0.870
Fe	0.10	2.2	0.920
Mg	0.42	-16.0	0.987
Mn	0.31	17.0	0.945
Si	0.60	2.3	0.982
Zn	0.25	-11.9	0.997

Die Ergebnisse der Auswertung einzelner Proben sind in Abbildung 4.23 am Beispiel von Eisen und Silicium wiedergegeben. Es ist eine gute Übereinstimmung zwischen den vorhergesagten Werten und Referenzwerten erkennbar. Dadurch sind auch die analytischen Güteziffern dieser Validierung vergleichbar mit denen, die bei der Analyse der Kalibrierproben ermittelt wurden.



**Abb. 4.23:** Auftragung von den durch die Kalibrierung nach dem Methodentransfer vorhergesagten Werten gegen die Referenzwerte für Eisen (a) und Silicium (b) bei der Analyse eines unabhängigen Probensets nach der Übertragung der Spektren von einem Ursprungsgerät.

#### 4.4.3 Übertragung der Spektren aus einer Datenbank

Anschließend wurde ein zweiter Ansatz für die Übertragung der Spektren untersucht. Der Unterschied zu dem vorher beschriebenen Ansatz bestand hier darin, dass mehrere Geräte als Quelle verwendet wurden (s. Tabelle 4.18). An jedem von dieser Gerät wurden die Emissionsspektren der 29 Referenzproben mit 5 bis 30 Wiederholmessungen pro Probe aufgenommen. Nach der anschließenden Mittelung wurde die Wellenlängenskala durch Interpolation angepasst. Im nächsten Schritt wurden die Spektren skaliert und gemittelt, so dass pro Probe ein repräsentatives Spektrum erhalten wurde. Diese 29 repräsentativen Spektren wurden anschließend auf dieselbe Art und Weise auf das Zielgerät übertragen, wie in Kapitel 4.4.2 beschrieben.

Die Ergebnisse der Kalibrierung mit den aus der Datenbank übertragenen Spektren der Referenzmaterialien sind in Tabelle 4.23 wiedergegeben. Die analytischen Güteziffern des Zielgeräts zum Vergleich wurden bereits in Tabelle 4.19 in Kapitel 4.4.2 wiedergegeben. Es konnte hierbei nur bei Zink ein großer Unterschied der analytischen Güteziffern wie zum Beispiel des Bestimmtheitsmaßes festgestellt werden. Grund hierfür ist die Tatsache, dass bei einigen der verwendeten Geräte mehr als ein Spektrometer eingesetzt wurde. Bei der Verwendung von zwei

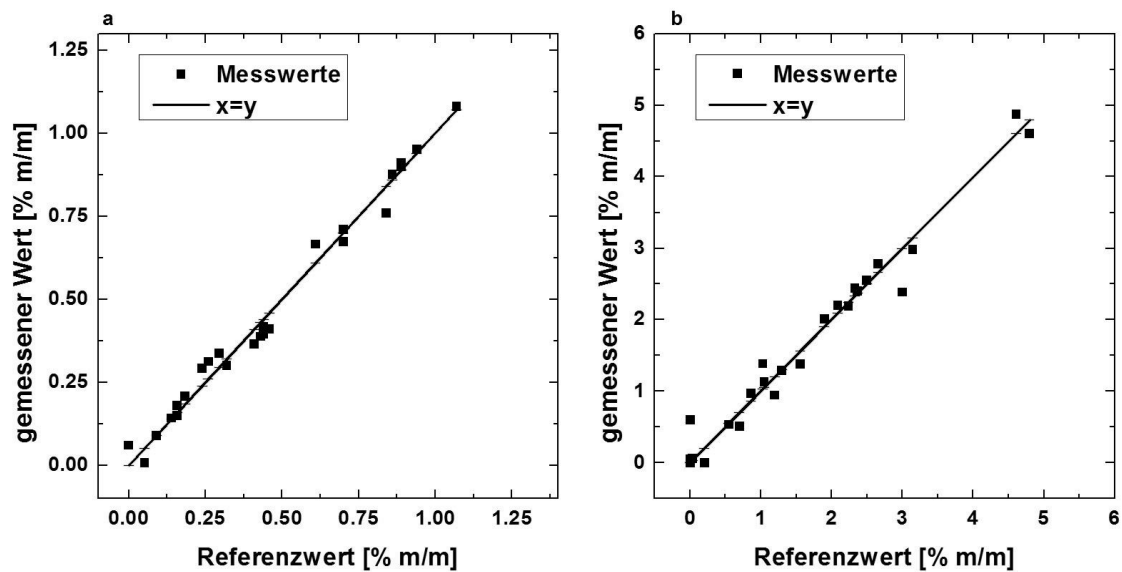
Spektrometern überlagern sich die Wellenlängenbereiche in der Regel zwischen 330 und 350 nm, also in dem Bereich, in dem auch die Zn I oder Cu I Emissionslinien mit hoher Oszillatorstärke liegen. Deswegen können bei den Zink- oder Kupferbestimmungen systematische Fehler auftreten, die durch systematische Fehler bei der Bestimmung der Skalierungsfunktionen verursacht werden. Das deutet darauf hin, dass bei der Erstellung der Datenbank nach Möglichkeit ähnliche Geräte verwendet werden sollen.

**Tab. 4.23:** Analytische Güteziffern des Zielgeräts nach der Übertragung der Spektren aus der Datenbank.

Element	RMSEC	BIAS [ $10^{-7}$ ]	$R^2$	RMSECV	BIASCV	$R^2$ CV
Cu	0.13	3.5	0.991	0.23	-2.2	0.967
Fe	0.037	0.4	0.986	0.064	0.7	0.956
Mg	0.23	-5.6	0.969	0.33	-2.0	0.932
Mn	0.16	2.3	0.846	0.24	-1.6	0.628
Si	0.32	-1.5	0.995	0.54	-1.1	0.985
Zn	0.051	-2.3	0.969	0.20	-0.4	0.279

Anschließend wurden die auf den übertragenen Spektren basierten Methoden für die Analyse von den am Zielgerät aufgenommenen Daten eingesetzt. Auch in diesem Fall war eine Rekalibrierung des Geräts notwendig, da die ermittelten Abhängigkeiten der vorhergesagten Werte von den Referenzwerten starke Abweichungen vom Idealverhalten zeigten, wie das in Abbildung 4.24 am Beispiel von Silicium gezeigt ist. Die Ursachen hierfür wurden bereits erläutert.





**Abb. 4.24:** Auftragung von den durch die Kalibrierung nach der Spektrenübertragung vorhergesagten Werten gegen die Referenzwerte für Silicium ohne (a) und mit (b) der Rekalibrierung nach der Übertragung der Spektren aus der Datenbank.

Die analytischen Güteziffern, welche durch die Verwendung der rekalierten Methode ermittelt wurden, sind in Tabelle 4.24 zusammengefasst. Diese Werte sind deutlich schlechter, als die Werte, die bei der Übertragung der Spektren von einem einzelnen Ursprungsgerät erhalten wurden. Dies kann durch verschiedene Effekte verursacht werden. Zum einen besitzen die für die Erstellung der Datenbank verwendeten Systeme komplett unterschiedliche Eigenschaften wie zum Beispiel die Auflösung, den Strahlengang oder den dynamischen Bereich des Detektors, so dass ein Vergleich der Spektren deutlich schwieriger ist. Dadurch kann ein systematischer Fehler bei der Bestimmung der Skalierungsfunktionen auftreten, der deutlich schlechtere analytische Güteziffern verursacht.

**Tab. 4.24:** Analytische Güteziffern des Zielgeräts nach der Übertragung der Spektren aus der Datenbank und Korrektur der Methoden bei der Analyse der Kalibrierproben.

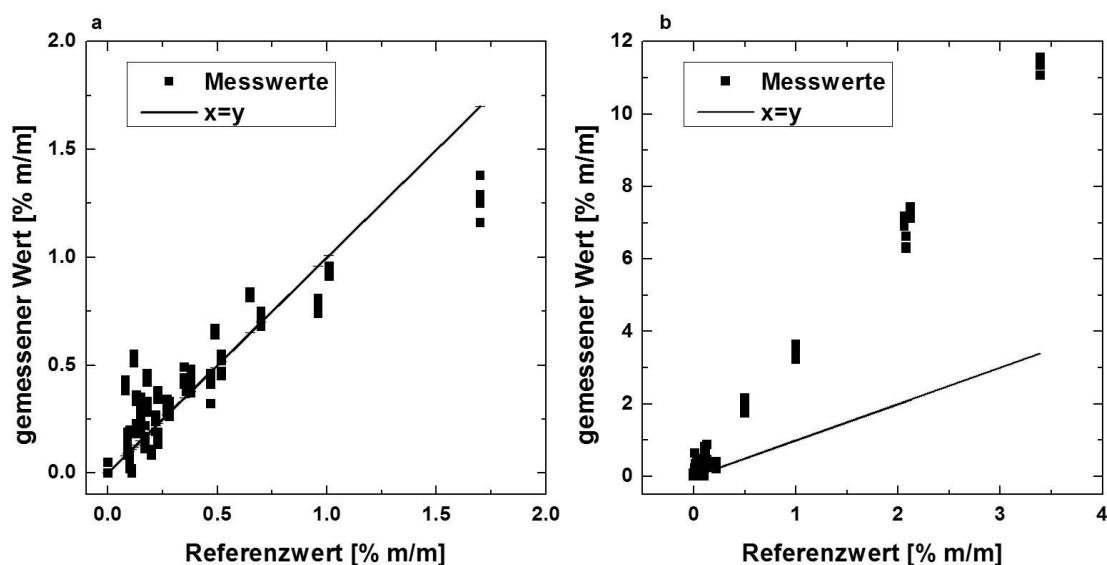
Element	RMSEP	BIAS	R <sup>2</sup>
Cu	1.0	0.43	0.342
Fe	0.21	-0.05	0.607
Mg	0.90	-0.44	0.807
Mn	0.26	0.10	0.678
Si	0.86	-0.27	0.990
Zn	2.4	-0.66	0.490

Anschließend wurden die erstellten Methoden für die Analyse des unabhängigen Probensets verwendet. Die ermittelten analytischen Güteziffern sind in Tabelle 4.25 zusammengefasst und die Auftragung von den durch die Kalibrierung nach dem Methodentransfer vorhergesagten Werte gegen die Referenzwerte ist am Beispiel von Eisen und Zink in Abbildung 4.25 dargestellt. Hier wurden ebenfalls deutlich schlechtere analytische Güteziffern ermittelt, als bei der Übertragung der Spektren von einem einzelnen Ursprungsgerät, was durch bereits erklärte Effekte verursacht wird.

Insgesamt lässt sich schlussfolgern, dass die Verwendung der Datenbank für die Kalibrierung des Zielgeräts zu deutlich schlechteren Ergebnissen führt als die Verwendung der Daten von einem Zielgerät. Die Ursachen hierfür sind, wie bereits erwähnt, drastische Unterschiede zwischen den gerätespezifischen Parametern einzelner Systeme, welche bei der Erstellung der Datenbank eingesetzt wurden.

**Tab. 4.25:** Analytische Güteziiffern des Zielgeräts nach der Übertragung der Spektren aus der Datenbank und Korrektur der Methoden bei der Analyse eines unabhängigen Probensets.

Element	RMSEP	BIAS	R <sup>2</sup>
Cu	0.31	-0.04	0.007
Fe	0.15	-0.04	0.684
Mg	0.56	0.04	0.892
Mn	0.37	0.20	0.962
Si	0.81	-0.22	0.994
Zn	2.0	-0.81	0.973



**Abb. 4.25:** Auftragung von den durch die Kalibrierung nach dem Methodentransfer vorhergesagten Werten gegen die Referenzwerte für Eisen (a) und Zink (b) bei der Analyse eines unabhängigen Probensets nach der Übertragung der Spektren aus der Datenbank.

#### 4.4.4 Validierung

Im nächsten Schritt wurden die mit den übertragenen Spektren erstellten Methoden für die Sortierung der realen Proben eingesetzt. Die chemische Zusammensetzung einzelner sortierter Fraktionen für die beiden untersuchten Ansätze der Spektrenübertragung sind in den Tabellen 4.26 und 4.27 wiedergegeben. Es konnte beobachtet werden, dass die Zusammensetzung

der sortierten Fraktionen innerhalb der gewünschten Spezifikationen liegt, wenn die Methode verwendet wird, welche nach der Übertragung der Spektren von einem einzelnen Ursprungsgerät erstellt wurde.

Bei der Verwendung der Methode, welche nach der Übertragung der Spektren aus der Datenbank erstellt wurde, wurde dagegen ein negativer Einfluss der schlechteren Präzision beobachtet. Zum einen wurden einige Proben als 2000er-Gruppe identifiziert, die im Probenstet gar nicht vorkommt. Grund hierfür ist der bereits erwähnte hohe Fehler bei der Kupferbestimmung. Dadurch wurden bei einigen Legierungen sehr hohe Kupfergehalte ermittelt, so dass die Proben als 2000er-Legierungen identifiziert wurden.

Die Zusammensetzung der restlichen Fraktionen lag dagegen selbst bei der Verwendung der Datenbank innerhalb der Spezifikationen. Allerdings wurden bei der Verwendung dieser Methode deutlich mehr Proben als "unbekannt" klassifiziert und landeten in der restlichen Fraktion (73 gegenüber 35 Proben bei der Verwendung der Methode, welche nach der Übertragung der Spektren von einem einzelnen Ursprungsgerät erstellt wurde). Dies kann ebenfalls auf schlechtere Präzision zurückgeführt werden. Somit war die Richtigkeit der Sortierung bei der Übertragung der Spektren aus der Datenbank schlecht und der Durchsatz sehr gering.

**Tab. 4.26:** Chemische Zusammensetzung einzelner sortierter Fraktionen, ausgewertet mit der Methode, welche nach der Übertragung der Spektren von einem einzelnen Ursprungsgerät erstellt wurde.

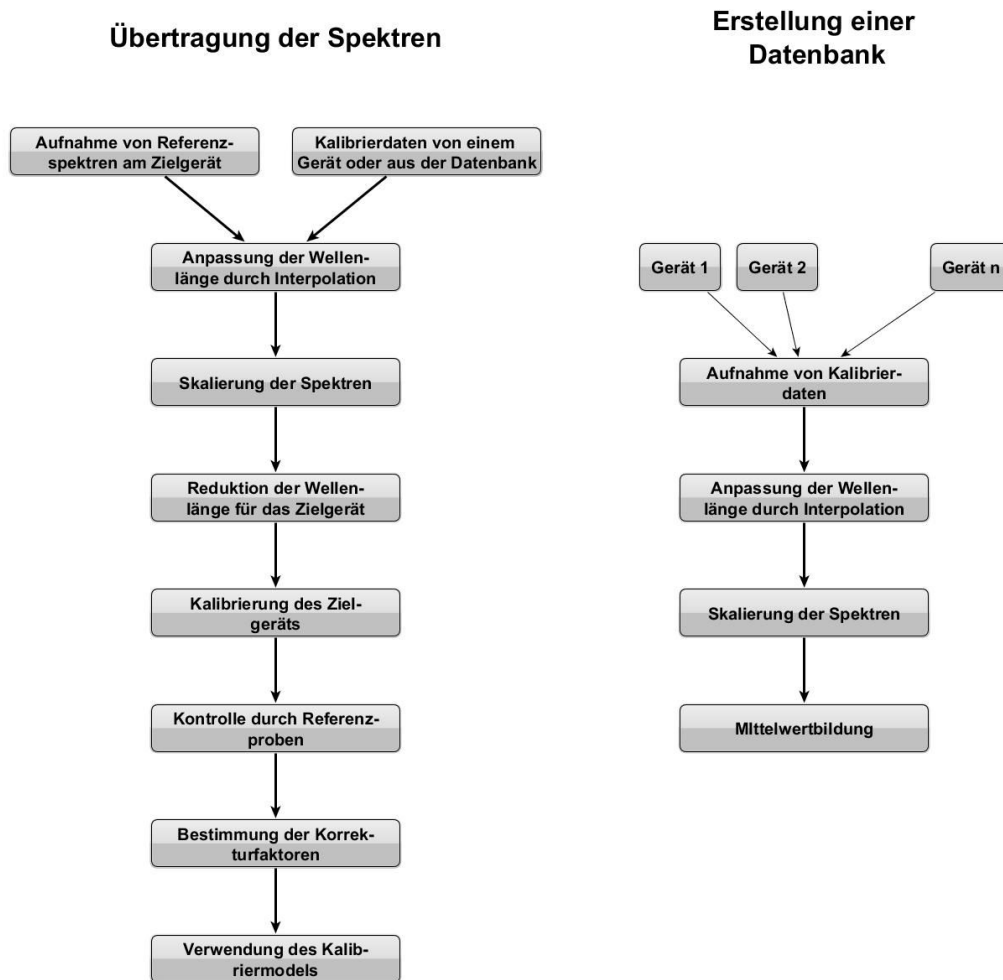
	1000		2000		5000		6000		Rest	
	Ref.	Ist	Ref.	Ist	Ref.	Ist	Ref.	Ist	Ref.	Ist
Cu	0.01	0.04	-	-	0.03	0.07	0.17	0.12	0.06	0.09
Fe	0.44	0.67	-	-	0.23	0.28	0.13	0.23	0.15	0.24
Mg	0.06	0.22	-	-	4.09	3.31	0.35	0.48	0.56	0.66
Mn	0.13	0.16	-	-	0.27	0.40	0.1	0.08	0.18	0.26
Si	0.01	0.27	-	-	0.14	0.29	0.75	0.87	0.17	0.57
Zn	0.03	0.005	-	-	0.06	0.03	0.04	0.01	0.03	0.002

**Tab. 4.27:** Chemische Zusammensetzung einzelner sortierter Fraktionen, ausgewertet mit der Methode, welche nach der Übertragung der Spektren aus der Datenbank erstellt wurde.

	1000		2000		5000		6000		Rest	
	Ref.	Ist	Ref.	Ist	Ref.	Ist	Ref.	Ist	Ref.	Ist
Cu	0	0.02	2.42	0.05	0.15	0.06	0	0.12	0.24	0.09
Fe	0.66	0.92	0	0.29	0.27	0.27	0.18	0.19	0.24	0.39
Mg	0.05	0.12	1.37	0.35	4.42	3.40	0.71	0.57	0.46	0.51
Mn	0.16	0.21	0	0.02	0.23	0.37	0.21	0.06	0.14	0.25
Si	0	0.13	0	0.28	0.12	0.30	0.76	0.58	0.12	0.52
Zn	0.01	0.005	0.009	0.008	0.03	0.03	0	0.01	0.12	0.004

#### 4.4.5 Zusammenfassung

Im Rahmen der durchgeführten Arbeiten wurden verschiedene Möglichkeiten der Kalibrierung eines Zielgeräts mit den Daten von einem oder mehreren bereits kalibrierten Geräten untersucht. Der untersuchte Ablauf der Prozedur ist in Abbildung 4.26 wiedergegeben.



**Abb. 4.26:** Ablauf der Übertragung der Spektren von einem oder mehreren Ursprungsgeräten auf das Zielgerät.

Es konnte festgestellt werden, dass eine schnelle und effiziente Kalibrierung des Zielgeräts mit den Daten von bereits kalibrierten Geräten möglich ist. Dadurch kann der experimentelle Aufwand bei der Kalibrierung mehrerer Geräte reduziert werden, wie es für eine Serienproduktion notwendig ist. Es konnte gezeigt werden, dass vor allem in den Fällen, bei denen das Ursprungsgerät und das Zielgerät ähnlich sind, bei der Übertragung der Spektren ähnliche Ergebnisse erzielt werden können, wie bei einer realen Kalibrierung des Zielgeräts. Hierfür ist allerdings zur Minimierung der systematischen Fehler eine Korrektur erster Ordnung notwendig, die mit einigen wenigen vor Ort aufgenommenen Daten erfolgen muss. Ferner konnte gezeigt werden, dass die Sortierung von realen Aluminiumproben mittels der nach der Spektrenübertragung erstellten Methode möglich ist.

Die Verwendung von einem Gerät erwies sich als besser geeignet als die Verwendung einer Datenbank. Der Grund für dieses Ergebnis ist die Tatsache, dass bei der Erstellung der Datenbank ein Extremfall, bei dem die Ausgangsdaten komplett unterschiedlich sind, untersucht wurde. Somit waren die Ausgangsdaten schlecht miteinander vergleichbar, so dass bei der Erstellung der Skalierungsfunktion ein hoher systematischer Fehler auftreten kann, der zu einer deutlichen Verschlechterung der analytischen Güteziffern führen kann.

Dennoch ist es vorstellbar, dass eine derartige Datenbank sinnvoll sein kann, wenn die Ähnlichkeit zwischen den Geräten hoch ist und diese für dieselbe Anwendung wie zum Beispiel der Sortierung von Aluminium oder Stahl eingesetzt werden. Dies ist bei einer Serienproduktion gegeben. Somit wäre die Verwendung einer Datenbank wahrscheinlich vorteilhaft, weil in dem Fall zum einen eine allgemein gültige Kalibrierung, welche an allen Geräten verwendet werden kann, möglich wäre. Zum anderen können die Methoden auf allen Geräten von der Lösung der analytischen Probleme, die bei einzelnen Geräten auftreten, profitieren.

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Die beschränkte Verfügbarkeit der nicht erneuerbaren Ressourcen und wirtschaftliche Einflüsse führten zu der Entwicklung der Recyclingtechnologien. Von Vorteil sind hierbei vor allem Techniken, bei denen das recycelte Material genau dieselbe Qualität hat, wie vor dem Recycling. Dies ist unter anderem bei Metallen und deren Legierungen möglich, da diese durch einfaches Umschmelzen wieder in ursprünglicher Qualität eingesetzt werden können. Dafür ist allerdings das Vorliegen einer sortenreinen Metall- oder Legierungsfraktion notwendig. Dies erfordert spezielle Sortiertechniken, die das Material nach chemischer Zusammensetzung effizient trennen, was aktuell nur bedingt möglich ist. Deswegen werden beim Recycling der Metalle oft Materialien erhalten, die eine andere Qualität aufweisen, als das eingesetzte Material.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte allerdings gezeigt werden, dass eine Sortierung der Legierungen in sortenreine Fraktionen unter Verwendung der laserinduzierten Plasmaspektroskopie bei Anforderungen eines Recyclingbetriebs, nämlich bei einer Förderbandgeschwindigkeit von  $3 \text{ m s}^{-1}$ , möglich ist. In den durchgeführten Untersuchungen wurden LIBS-Sensoren untersucht, bei denen an Stelle der breit verwendeten blitzlampengepumten Laser verschiedene Laserquellen mit höheren Repetitionsraten verwendet wurden. Durch systematische Untersuchungen der laserinduzierten Plasmen unter Verwendung eines diodengepumten Lasers konnte gezeigt werden, dass dieser Laser seine optimale analytische Leistung beim Betrieb mit hohen Repetitionsraten besitzt, die im Falle dieser Arbeit bei 3 kHz lag. Eine weitere Erhöhung der Empfindlichkeit des Messsystems war wegen des eingeschränkten dynamischen Bereichs der verwendeten Detektoren nicht möglich.

Bei diesen Untersuchungen konnte festgestellt werden, dass die analytischen Güteziffern des verwendeten diodengepumten Festkörperlaser in Kombination mit verschiedenen Detektorsystemen trotz der relativ geringen Anregungstemperatur im Vergleich zu laserinduzierten Plasmen eines blitzlampengepumten Lasers vergleichbar mit den analytischen Güteziffern von LIBS mit FLPSS-Lasern als Anregungsquellen waren.

Durch den Verzicht auf das optomechanische Ausblenden der Kontinuum- und Bremsstrahlung könnten beim verwendeten neuartigen Spektrometer vor allem im Bereich der hohen



Repetitionsraten Nachweisgrenzen von unter 200 ppm bei der Kalibrierung der Spurenbestandteile im niedriglegierten Stahl erreicht werden. Ein derartig gutes Nachweisvermögen ist für eine Vielzahl der Anwendungen ausreichend. Somit wäre ein derartiges System dank der geringen Kosten, der kompakten Bauweise und der Robustheit ideal für den mobilen Einsatz von LIBS.

Es ist vorstellbar, dass ein derartiges hochauflösendes Spektrometer in Kombination mit schnellen Zeilendetektoren auch im Bereich der schnellen Prozessanalytik einsetzbar wäre, wenn an Stelle der CCD-Zeile schnelle Zeilendetektoren eingesetzt werden. Allerdings müssen hierbei noch die Einsatzmöglichkeiten solcher modifizierter Detektoren mit schmalen Spektralbereich untersucht, sowie wirtschaftliche Aspekte vor allem durch den Vergleich mit kostengünstigen miniaturisierten Czerny-Turner-Spektromern berücksichtigt werden.

Basierend auf diesen Ergebnissen wurde ein Prototyp für die Online-Analyse von Aluminiumlegierungen entwickelt, optimiert und untersucht. Das System zeigte dabei ähnliches Verhalten wie der Laboraufbau, welcher bei den systematischen Studien an LIBS mit einem DPSS-Laser als Anregungsquelle untersucht wurde. Es konnte dabei festgestellt werden, dass das Nachweisvermögen des Prototyps bei einer Förderbandgeschwindigkeit von  $1.9 \text{ m s}^{-1}$  ausreichend war, um einige Fragestellungen bei der Sortierung von Aluminiumlegierungen zu bearbeiten. Ein derartiges System ist allerdings für die Onlineidentifikation von hochreinen Aluminiumlegierungen mit mehr als 99% m/m Aluminium, wie zum Beispiel der 1000er-Gruppe, nicht einsetzbar.

Während der Entwicklung des Prototyps konnten einige kritische Stellen am experimentellen Aufbau identifiziert und in einem weiteren Aufbau mit besseren Transmissionseigenschaften verbessert werden. Der praktische Einsatz dieses Aufbaus ist allerdings unter anderem wegen der geringen Arbeitsabstände nicht möglich, so dass für weitere Untersuchungen die kommerziell erhältlichen MopaLIBS®-Systeme der Fa. SECOPTA GmbH eingesetzt wurden. Diese verwenden einen Faserlaser als Anregungsquelle und haben eine Nachfokussierung der optischen Komponenten, so dass eine Analyse der unebenen Proben, wie das bei der Sortierung oft der Fall ist, möglich ist. Zusätzlich wurden neben der einfachen Variante, bei dem die Proben in der Mitte des Förderbandes fokussiert werden müssen, auch Systeme mit scannendem Betrieb oder mit einer Vorreinigung der Proben durch einen zweiten Ablationslaser untersucht.

Bei der Bestimmung des Nachweisvermögens für Spuren- und Nebenbestandteile in Aluminiumlegierungen konnten bei allen drei verwendeten Systemen selbst bei einer Förderbandgeschwindigkeit von  $3 \text{ m s}^{-1}$  ausreichende Nachweisgrenzen ermittelt werden, um sämtliche aktuellen analytischen Fragestellungen bearbeiten zu können, die bei der Online-Analyse und der Sortierung von Aluminiumlegierungen auftreten. Somit konnte praktisch gezeigt werden, dass die LIBS für den Einsatz bei der Online-Analyse von Aluminiumlegierungen bei deren Sortierung unter Standardbedingungen der Recyclingunternehmen, nämlich bei einer Förderbandgeschwindigkeit von  $3 \text{ m s}^{-1}$ , geeignet ist.

In der anschließenden systematischen Optimierung der Datenvorverarbeitung und -analyse konnten die analytischen Güteziffern und die Robustheit der Quantifizierungsalgorithmen verbessert werden. Hierbei wurde festgestellt, dass die Wahl des spektralen Bereichs mit Analyt- und Matrixlinien, Untergrundkorrektur durch die Subtraktion des Minimums, Normierung auf den Mittelwert, sowie anschließende PLS-Regression optimale Schritte der chemometrischen Datenauswertung sind, da bei diesen Bedingungen sowohl die Analysezeiten als auch die statistischen und systematischen Fehler gering sind.

Eines der verwendeten Systeme, nämlich das System mit Vorreinigung der Proben durch einen zweiten Ablationslaser, wurde für eine Validierung mit realen Proben eingesetzt. Hierfür wurden reale Produktionsabfälle bei einer Förderbandgeschwindigkeit von  $3 \text{ m s}^{-1}$  unter Verwendung der optimierten Analysemethoden sortiert. Hierbei konnte festgestellt werden, dass die chemische Zusammensetzung der sortierten Fraktionen trotz einiger Fehlklassifikationen bei der Analyse einzelner Stücke innerhalb der Spezifikationen dieser Fraktionen liegt. Zusammenfassend ergibt sich, dass die untersuchten Systeme für die Sortierung der Aluminiumlegierungen nach definierten Kriterien unter Industriebedingungen geeignet sind.

Im Rahmen der anschließenden Vorbereitung auf eine Serienproduktion solcher Geräte wurden die Möglichkeiten eines Methodentransfers untersucht, um den experimentellen Aufwand bei der Kalibrierung solcher Systeme drastisch zu reduzieren. Hierbei wurde ein Verfahren entwickelt, mit dem eine schnelle und effiziente Kalibrierung des Zielgeräts mit den Daten von einem bereits kalibrierten Ursprungsgerät möglich. Es konnte dabei gezeigt werden, dass vor allem in den Fällen, in denen das Ursprungsgerät und das Zielgerät ähnlich sind, bei der Übertragung der Spektren ähnliche Ergebnisse erzielt werden können, wie bei einer realen Kalibrierung des Geräts.

Die Verwendung von einem einzelnen Gerät als Quelle für die zu übertragene Spektren erwies sich als besser geeignet als die Verwendung einer Datenbank. Der Grund für diese Beobachtung war die Tatsache, dass bei der Erstellung der Datenbank ein Extremfall untersucht wurde, bei dem die Ausgangsdaten bedingt durch verschiedene Anregungsquellen oder verschiedene Spektrometer mit komplett unterschiedlichen Wellenlängenbereichen, spektraler Auflösung oder dynamischen Bereichen, unterschiedlich waren. Infolgedessen waren die Ausgangsdaten schlecht miteinander kombinierbar, so dass der systematische Fehler und damit auch die analytischen Güteziffern in diesem Fall deutlich schlechter waren.

Dennoch ist es vorstellbar, dass eine derartige Datenbank sinnvoll sein kann, wenn die Ähnlichkeit zwischen den Geräten hoch ist und diese für dieselbe oder ähnliche Anwendung eingesetzt werden, was bei einer Serienproduktion gegeben ist. Somit wäre die Verwendung einer Datenbank vorteilhaft, weil in dem Fall zum einen eine allgemeine Kalibrierung, welche an allen Geräten verwendet werden kann, möglich wäre. Zum anderen können die Spektren von einem Gerät, auf dem Probleme zum Beispiel infolge der Matrixeffekte beobachtet wurden, in die Datenbank aufgenommen werden. Anschließend kann die Analysemethode an die Daten in der Datenbank angepasst werden und auf die verschiedenen Zielgeräte übertragen werden, so dass diese von der Lösung dieses Problems profitieren. Ein derartiger Ansatz muss allerdings noch systematisch untersucht werden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die LIBS für die Online-Analyse der Materialströme in einer Sortieranlage zwecks Identifizierung der einzelnen Gruppen der Aluminiumknetlegierungen geeignet ist. Allerdings sind auf diesem Gebiet weitere Untersuchungen vorstellbar. So wäre eine Validierung des Sortierprozesses vorstellbar, bei der Proben einheitlicher Größe in großer Menge sortiert, aufgeschmolzen und die Zusammensetzung des aufgeschmolzenen Materials bestimmt werden, um diese mit Ergebnissen der LIBS-Analyse zu vergleichen. Ferner ist eine Untersuchung notwendig, inwieweit die Dicke oder die Art der Beschichtung oder Kontaminationen die Richtigkeit der LIBS-Analysen beeinflusst. Hierbei können Aussagen darüber gemacht werden, unter welchen Bedingungen eine chemische Entschichtung oder Reinigung der Proben notwendig sind. Selbstverständlich können auch weitere Einsatzmöglichkeiten derartiger LIBS-Sensoren wie zum Beispiel bei der Online-Analyse von Hartmetallen oder bei der Verwechslungskontrolle untersucht werden.

## 6 Literaturverzeichnis

- [1] W. Nickel. *Recycling-Handbuch: Strategien-Technologien-Produkte*. Springer-Verlag, 2013.
- [2] J.A.S. Green. *Aluminum recycling and processing for energy conservation and sustainability*. ASM International, 2007.
- [3] Recycling rates of metals. Technical report, UNEP-PNUE-Report, 2011.
- [4] Global aluminium recycling a cornerstone of sustainable development. Technical report, International Aluminium Institute, 2013.
- [5] A.W. Miziolek, V. Palleschi, und I. Schechter. *Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS): fundamentals and applications*. Cambridge University Press, 2006.
- [6] M. Pötzschke, H.P. Sattler, K. Hohla, und T.R. Loree. Scrap detector. United States Patent US5042947 A, Veröffentlichungsdatum: 27.08.1991.
- [7] A. Chagnes, G. Cote, C. Ekberg, M. Nilsson, und T. Retegan. *WEEE Recycling*. Elsevier, 2016.
- [8] D.A. Cremers, F.-Y. Yueh, J.P. Singh, und H. Zhang. *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, Elemental Analysis in: Encyclopedia of Analytical Chemistry*. Wiley Online Library, 2006.
- [9] R. Noll. *Laser-induced breakdown spectroscopy*. Springer, 2012.
- [10] H. Balzer, M. Hoehne, R. Noll, und V. Sturm. New approach to online monitoring of the Al depth profile of the hot-dip galvanised sheet steel using LIBS. *Anal. Bioanal. Chem.*, 385(2):225–233, 2006.
- [11] J. Zhang, X. Hu, J. Xi, Z. Kong, und Z. Ji. Depth profiling of Al diffusion in silicon wafers by laser-induced breakdown spectroscopy. *J. Anal. At. Spectrom.*, 28(9):1430–1435, 2013.

- [12] J. A. C. Broekaert. *Analytical atomic spectrometry with flames and plasmas*. Wiley-VCH Weinheim, 2002.
- [13] A. Montaser. *Inductively coupled plasma mass spectrometry*. Wiley-VCH, 1998.
- [14] J. Richter. Radiation of hot gases, in: W. Lochte-Holtgreven. *Plasma Diagnostics*. Elsevier Science Publishing Co Inc., 1968.
- [15] T. Fujimoto und R.W.P McWhirter. Validity criteria for local thermodynamic equilibrium in plasma spectroscopy. *Phys. Rev. A*, 42(11):6588, 1990.
- [16] W.L. Wiese. Spectroscopic diagnostics of low temperature plasmas: techniques and required data. *Spectrochim. Acta Part B*, 46(6):831–841, 1991.
- [17] J. Jarosz, J.M. Mermet, und J.P. Robin. A spectrometric study of a 40-MHz inductively coupled plasma-III. Temperatures and electron number density. *Spectrochim. Acta Part B*, 33(3-4):55–78, 1978.
- [18] C. Engelhard, G.C.Y. Chan, G. Gamez, W. Buscher, und G.M. Hieftje. Plasma diagnostic on a low-flow plasma for inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Spectrochim. Acta Part B*, 63(6):619–629, 2008.
- [19] C. Aragón und J.A. Aguilera. Characterization of laser induced plasmas by optical emission spectroscopy: A review of experiments and methods. *Spectrochim. Acta Part B*, 63(9):893–916, 2008.
- [20] R. Konjevic und N. Konjevic. On the use of non-hydrogenic spectral line profiles for electron density diagnostics of inductively coupled plasmas. *Spectrochim. Acta Part B*, 52(14):2077–2084, 1997.
- [21] S.J. Hill. *Inductively coupled plasma spectrometry and its applications*. Wiley, Chichester, 2006.
- [22] M.S. Dimitrijevic und N. Konjevic. Stark broadening of isolated spectral lines of heavy elements in plasmas. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 30(1):45–54, 1983.
- [23] N. Konjević, M.S. Dimitrijević, und W.L. Wiese. Experimental stark widths and shifts for spectral lines of positive ions (a critical review and tabulation of selected data for the period 1976 to 1982). *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 13:649–685, 1984.

- [24] F.J. McClung und R.W. Hellwarth. Giant optical pulsations from ruby. *J. Appl. Phys.*, 33(3):828–829, 1962.
- [25] E.F. Runge, R.W. Minck, und F.R. Bryan. Spectrochemical analysis using a pulsed laser source. *Spectrochim. acta*, 20(4):733–736, 1964.
- [26] R. Byer. Diode laser-pumped solid-state lasers. *Science*, 239:742–747, 1988.
- [27] J. Eichler und H.J. Eichler. *Laser - Bauformen, Strahlführungen, Anwendungen*. 7. Auflage. Springer Verlag, 2010.
- [28] H. Bette und R. Noll. High speed laser-induced breakdown spectrometry for scanning microanalysis. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 37:1281–1288, 2004.
- [29] M. Hoehse, I. Gornushkin, S. Merk, und U. Panne. Assessment of suitability of diode pumped solid state lasers for laser induced breakdown and raman spectroscopy. *J. Anal. At. Spectrom.*, 26:414–424, 2011.
- [30] E. Snitzer, H. Po, F. Hakimi, und R. Tumminelli. Erbium fiber laser amplifier at 1.55  $\mu\text{m}$  with pump at 1.49  $\mu\text{m}$  and Yb sensitized Er oscillator. In *Optical Fiber Communication Conference*. Optical Society of America, 1988.
- [31] J.-F.Y. Gravel, F.R. Doucet, P. Bouchard, und M. Sabsabi. Evaluation of a compact high power pulsed fiber laser source for laser-induced breakdown spectroscopy. *J. Anal. At. Spectrom.*, 26:1354–1361, 2011.
- [32] I.B. Gornushkin, B.W. Smith, N. Omenetto, und J.D. Winefordner. Microchip laser-induced breakdown spectroscopy: a preliminary feasibility investigation. *Appl. Spectrosc.*, 58(7):762–769, 2004.
- [33] R. Knopp, F.J. Scherbaum, und J.I. Kim. Laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) as an analytical tool for the detection of metal ions in aqueous solutions. *Fresenius' J. Anal. Chem.*, 355(1):16–20, 1996.
- [34] A. Semerok, C. Chaléard, V. Detalle, J.L. Lacour, P. Mauchien, P. Meynadier, C. Nouvellon, B. Salle, P. Palianov, M. Perdrix, und G. Petite. Experimental investigations of laser ablation efficiency of pure metals with femto, pico and nanosecond pulses. *Appl. Surf. Sci.*, 138:311–314, 1999.

- [35] N. André, C. Geertsen, J.-L. Lacour, P. Mauchien, und S. Sjöström. UV laser ablation optical emission spectrometry on aluminum alloys in air at atmospheric pressure. *Spectrochim. Acta Part B*, 49(12):1363–1372, 1994.
- [36] J.J. Camacho, L. Diaz, M. Santos, und J.M.L. Poyato. Time-resolved optical emission spectroscopic measurements of He plasma induced by a high-power CO<sub>2</sub> pulsed laser. *Spectrochim. Acta Part B*, 66(1):57–66, 2011.
- [37] M. Guillon, I. Horn, und D. Günther. Capabilities of a homogenized 266 nm Nd: YAG laser ablation system for LA-ICP-MS. *J. Anal. At. Spectrom.*, 17(1):8–14, 2002.
- [38] S.S. Harilal, C.V. Bindhu, V.P.N. Nampoori, und C.P.G. Vallabhan. Temporal and spatial behavior of electron density and temperature in a laser-produced plasma from YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>. *Appl. Spectrosc.*, 52(3):449–455, 1998.
- [39] M. Corsi, G. Cristoforetti, M. Hidalgo, D. Iriarte, S. Legnaioli, V. Palleschi, A. Salvetti, und E. Tognoni. Temporal and spatial evolution of a laser-induced plasma from a steel target. *Appl. Spectrosc.*, 57(6):715–721, 2003.
- [40] W. Demtröder. *Experimentalphysik 2: Elektrizität und Optik*. Springer-Verlag, 2014.
- [41] A.M. Matiaske, I.B. Gornushkin, und U. Panne. Double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy for analysis of molten glass. *Anal. Bioanal. Chem.*, 402:2597–2606, 2012.
- [42] I.B. Gornushkin, U. Panne, und J.D. Winefordner. Linear correlation for identification of materials by laser induced breakdown spectroscopy: Improvement via spectral filtering and masking. *Spectrochim. Acta Part B*, 64(10):1040–1047, 2009.
- [43] S. Merk, S. V. Shabanov, I. B. Gornushkin, und U. Panne. Laser-induced plasma tomography by the radon transform. *J. Anal. At. Spectrom.*, 26:2483–2492, 2011.
- [44] C. Haisch, U. Panne, und R. Niessner. Combination of an intensified charge coupled device with an echelle spectrograph for analysis of colloidal material by laser-induced plasma spectroscopy. *Spectrochim. Acta Part B*, 53(12):1657 – 1667, 1998.
- [45] M. Hoehse, A. Paul, I. Gornushkin, und U. Panne. Multivariate classification of pigments and inks using combined Raman spectroscopy and LIBS. *Anal. Bioanal. Chem.*, 402:1443–1450, 2012.

- [46] I. Radivojevic, R. Niessner, C. Haisch, S. Florek, H. Becker-Ross, und U. Panne. Detection of bromine in thermoplasts from consumer electronics by laser-induced plasma spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 59(3):335–343, 2004.
- [47] R.E. Neuhauser, B. Ferstl, C. Haisch, U. Panne, und R. Niessner. Design of a low-cost detection system for laser-induced plasma spectroscopy. *Rev. Sci. Instrum.*, 70:3519–3522, 1999.
- [48] A.E. Pichahchy, D.A. Cremers, und M.J. Ferris. Elemental analysis of metals under water using laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochim. Acta Part B*, 52(1):25–39, 1997.
- [49] M. Mueller, I.B. Gornushkin, S. Florek, D. Mory, und U. Panne. Approach to detection in laser-induced breakdown spectroscopy. *Anal. Chem.*, 79(12):4419–4426, 2007.
- [50] J.E. Carranza, E. Gibb, B.W. Smith, D.W. Hahn, und J.D. Winefordner. Comparison of nonintensified and intensified ccd detectors for laser-induced breakdown spectroscopy. *Appl. Opt.*, 42(30):6016–6021, 2003.
- [51] M.T. Taschuk, Y. Godwal, Y.Y. Tsui, R. Fedosejevs, M. Tripathi, und B. Kearton. Absolute characterization of laser-induced breakdown spectroscopy detection systems. *Spectrochim. Acta Part B*, 63(4):525–535, 2008.
- [52] Avantes Inc. *Product data sheet: AvaSpec-ULS2048XL High Speed and High UV- and NIR-sensitivity back-thinned CCD Spectrometer.*, 2015.
- [53] R. Wiens, S. Maurice, N. Bridges, B. Clark, D. Cremers, K. Herkenhoff, L. Kirkland, N. Mangold, G. Manhés, und P. Mauchien. Chemcam science objectives for the mars science laboratory (msl) rover. *36th Lunar and Planetary Science Conference. Lunar and Planetary Institute, Houston, Tex. Abstr. 1580*, 2005.
- [54] P. Werheit, C. Fricke-Begemann, M. Gesing, und R. Noll. Fast single piece identification with a 3D scanning LIBS for aluminium cast and wrought alloys recycling. *J. Anal. At. Spectrom.*, 26:2166–2174, 2011.
- [55] V. Sturm, L. Peter, und R. Noll. Steel analysis with laser-induced breakdown spectrometry in the vacuum ultraviolet. *Appl. Spectrosc.*, 54(9):1275–1278, 2000.



- [56] I.B. Gornushkin, M.. Mueller, U. Panne, und J.D. Winefordner. Insights into linear and rank correlation for material identification in laser-induced breakdown spectroscopy and other spectral techniques. *Appl. Spectrosc.*, 62(5):542–553, 2008.
- [57] C. Bohling, K. Hohmann, D. Scheel, C. Bauer, W. Schippers, J. Burgmeier, U. Willer, G. Holl, und W. Schade. All-fiber-coupled laser-induced breakdown spectroscopy sensor for hazardous materials analysis. *Spectrochim. Acta Part B*, 62(12):1519–1527, 2007.
- [58] M. Sabsabi, V. Detalle, M.A. Harith, W. Tawfik, und H. Imam. Comparative study of two new commercial echelle spectrometers equipped with intensified CCD for analysis of laser-induced breakdown spectroscopy. *Appl. Opt.*, 42(30):6094–6098, 2003.
- [59] M. Sabsabi, R. Heon, und L. St-Onge. Critical evaluation of gated CCD detectors for laser-induced breakdown spectroscopy analysis. *Spectrochim. Acta Part B*, 60:1211–1216, 2005.
- [60] V. Sturm, J. Vrenegor, R. Noll, und M. Hemmerlin. Bulk analysis of steel samples with surface scale layers by enhanced laser ablation and LIBS analysis of C, P, S, Al, Cr, Cu, Mn and Mo. *J. Anal. At. Spectrom.*, 19(4):451–456, 2004.
- [61] P. Pořízka, B. Klessen, J. Kaiser, I. Gornushkin, U. Panne, und J. Riedel. High repetition rate laser-induced breakdown spectroscopy using acousto-optically gated detection. *Rev. Sci. Instrum.*, 85(7):073104, 2014.
- [62] H. Heilbrunner, N. Huber, H. Wolfmeir, E. Arenholz, J.D. Pedarnig, und J. Heitz. Comparison of gated and non-gated detectors for double-pulse laser induced plasma analysis of trace elements in iron oxide. *Spectrochim. Acta Part B*, 74-75:51–56, 2012.
- [63] M. Otto. *Analytische Chemie*. John Wiley & Sons, 2011.
- [64] DIN 32645: Chemische Analytik; Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze; Ermittlung unter Wiederholbedingungen; Begriffe, Verfahren, Auswertung. Beuth Verlag, 1994.
- [65] R. Sattmann, V. Sturm, und R. Noll. Laser-induced breakdown spectroscopy of steel samples using multiple Q-switch Nd: YAG laser pulses. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 28:2181–2187, 1995.

- [66] T. Ctvrtnícková, L.M. Cabalín, J. Laserna, und V. Kanickı. Comparison of double-pulse and single-pulse laser-induced breakdown spectroscopy techniques in the analysis of powdered samples of silicate raw materials for the brick-and-tile industry. *Spectrochim. Acta Part B*, 63(1):42–50, 2008.
- [67] H. Zheng, F.Y. Yueh, T. Miller, J.P. Singh, K.E. Zeigler, und J.C. Marra. Analysis of plutonium oxide surrogate residue using laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochim. Acta Part B*, 63(9):968–974, 2008.
- [68] M. Gagean und J.M. Mermet. Study of laser ablation of brass materials using inductively coupled plasma atomic emission spectrometric detection. *Spectrochim. Acta Part B*, 53(4):581–591, 1998.
- [69] DIN ISO 8466-2: Wasserbeschaffenheit - Kalibrierung und Auswertung analytischer Verfahren und Beurteilung von Verfahrenskennwerten - Teil 2: Kalibrierstrategie für nichtlineare Kalibrierfunktionen zweiten Grades. Beuth Verlag, 2004.
- [70] H.E. Bauer, F. Leis, und K. Niemax. Laser induced breakdown spectrometry with an echelle spectrometer and intensified charge coupled device detection. *Spectrochim. Acta Part B*, 53(13):1815–1825, 1998.
- [71] C. Aragon, J.A. Aguilera, und F. Penalba. Improvements in quantitative analysis of steel composition by laser-induced breakdown spectroscopy at atmospheric pressure using an infrared Nd: YAG laser. *Appl. Spectrosc.*, 53(10):1259–1267, 1999.
- [72] U. Panne. Laser remote sensing. *Trends Anal. Chem.*, 17(8-9):491–500, 1998.
- [73] W. Kessler. *Multivariate Datenanalyse*. WILEY-VCH, 2006.
- [74] H. Hotelling. The relations of the newer multivariate statistical methods to factor analysis. *Brit. J. Stat. Psych.*, 10(2):69–79, 1957.
- [75] M. Dong, J. Lu, S. Yao, J. Li, J. Li, Z. Zhong, und W. Lu. Application of LIBS for direct determination of volatile matter content in coal. *J. Anal. At. Spectrom.*, 26:2183–2188, 2011.

- [76] D.L. Death, A.P. Cunningham, und L.J. Pollard. Multi-element analysis of iron ore pellets by laser-induced breakdown spectroscopy and principal components regression. *Spectrochim. Acta Part B*, 63(7):763–769, 2008.
- [77] P. Pořízka, A. Demidov, J. Kaiser, J. Keivanian, I. Gornushkin, U. Panne, und J. Riedel. Laser-induced breakdown spectroscopy for in situ qualitative and quantitative analysis of mineral ores. *Spectrochim. Acta Part B*, 101:155–163, 2014.
- [78] H. Wold. *Estimation of principal components and related models by iterative least squares*, in: Krishnaiaa, P.R. *Multivariate Analysis*. New York: Academic Press, 1966.
- [79] M.M. Tripathi, K.E. Eseller, F.Y. Yueh, und J.P. Singh. Multivariate calibration of spectra obtained by laser induced breakdown spectroscopy of plutonium oxide surrogate residues. *Spectrochim. Acta Part B*, 64(11-12):1212–1218, 2009.
- [80] J.M. Andrade, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, G. Lorenzetti, V. Palleschi, und A.A. Shal-tout. Classical univariate calibration and partial least squares for quantitative analysis of brass samples by laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochim. Acta Part B*, 65:658–663, 2010.
- [81] F.B. Gonzaga und C. Pasquini. A complementary metal oxide semiconductor sensor array based detection system for laser induced breakdown spectroscopy: Evaluation of calibration strategies and application for manganese determination in steel. *Spectrochim. Acta Part B*, 63(1):56–63, 2008.
- [82] P. Yaroshchyk, D. L. Death, und S. J. Spencer. Comparison of principal components regression, partial least squares regression, multi-block partial least squares regression, and serial partial least squares regression algorithms for the analysis of Fe in iron ore using LIBS. *J. Anal. At. Spectrom.*, 27:92–98, 2012.
- [83] M. Blanco, J. Coello, H. Iturriaga, S. MasPOCH, und J. Pages. Calibration in non-linear near infrared reflectance spectroscopy: a comparison of several methods. *Anal. Chim. Acta*, 384(2):207–214, 1999.
- [84] I. Durán-Merás, A.M. de La Peña, A. Espinosa-Mansilla, und F. Salinas. Multicomponent determination of flavour enhancers in food preparations by partial least squa-

- res and principal component regression modelling of spectrophotometric data. *Analyst*, 118(7):807–813, 1993.
- [85] J. Guiteras, J.L. Beltran, und R. Ferrer. Quantitative multicomponent analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples. *Anal. Chim. Acta*, 361(3):233–240, 1998.
- [86] N. Dupuy, L. Duponchel, B. Amram, J.P. Huvenne, und P. Legrand. Quantitative analysis of latex in paper coatings by ATR-FTIR spectroscopy. *J. Chemom.*, 8(5):333–347, 1994.
- [87] G.M. Martínez, J.L. Martínez Vidal, A. Garrido Frenich, und G. M.D. Gil. Evaluation of multiwavelength chromatograms for the quantification of mixtures of pesticides by high-performance liquid chromatography-diode array detection with multivariate calibration. *J. Chromatogr. A*, 778(1-2):139–149, 1997.
- [88] J. Saurina und S. Hernández-Cassou. Simultaneous determination of several amino acids with multivariate calibration methods by using a continuous-flow system. *Analyst*, 120(2):305–312, 1995.
- [89] K.N. Andrew und P.J. Worsfold. Comparison of multivariate calibration techniques for the quantification of model process streams using diode-array spectrophotometry. *Analyst*, 119(7):1541–1546, 1994.
- [90] K. Pearson. Principal components analysis. *Philos. Mag.*, 2(2):559–572, 1901.
- [91] T.H. Maiman. Stimulated optical radiation in ruby. *Nature*, 187(4736):493–494, 1960.
- [92] F. Brech und L. Cross. Optical microemission stimulated by a ruby laser. *Appl. Spectrosc.*, 16(2):59, 1962.
- [93] P.D. Maker, R.W. Terhune, und C.M. Savage. Optical third harmonic generation, in: Quantum Electronics. Columbia University Press, 1964.
- [94] D.A. Cremers, L.J. Radziemski, und T.R. Loree. Spectrochemical analysis of liquids using the laser spark. *Appl. Spectrosc.*, 38(5):721–729, 1984.
- [95] L. Radziemski und D. Cremers. A brief history of laser-induced breakdown spectroscopy: From the concept of atoms to LIBS 2012. *Spectrochim. Acta Part B*, 87:3–10, 2013.

- [96] Z. Chen, H. Li, F. Zhao, und R. Li. Ultra-sensitive trace metal analysis of water by laser-induced breakdown spectroscopy after electrical-deposition of the analytes on an aluminium surface. *J. Anal. At. Spectrom.*, 23(6):871–875, 2008.
- [97] B. Sallé, D. A. Cremers, S. Mauricec, R. C. Wiens, und P. Fichet. Evaluation of a compact spectrograph for in-situ and stand-off laser-induced breakdown spectroscopy analyses of geological samples on mars missions. *Spectrochim. Acta Part B*, 60:805–815, 2005.
- [98] Q. Godoi, F.O. Leme, L.C. Trevizan, E.R. Pereira Filho, I.A. Rufini, D. Santos Jr., und F.J. Krug. Laser-induced breakdown spectroscopy and chemometrics for classification of toys relying on toxic elements. *Spectrochim. Acta Part B*, 66(2):138–143, 2011.
- [99] W. Sdorra und K. Niemax. Basic investigations for laser microanalysis: Iii. application of different buffer gases for laser-produced sample plumes. *Microchim. Acta*, 107(3):319–327, 1989.
- [100] J. Effenberger, A. and Scott. Effect of atmosphere on collinear double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy. *Anal. Bioanal. Chem.*, 400:3217–3227, 2011.
- [101] K. Li, W. Zhou, Q. Shen, Z. Ren, und B. Peng. Laser ablation assisted spark induced breakdown spectroscopy on soil samples. *J. Anal. At. Spectrom.*, 25(9):1475–1481, 2010.
- [102] Y. Liu, B. Bousquet, M. Baudelet, und M. Richardson. Improvement of the sensitivity for the measurement of copper concentrations in soil by microwave-assisted laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochim. Acta Part B*, 73(0):89–92, 2012.
- [103] X.K. Shen, Y.F. Lu, T. Gebre, H. Ling, und Y.X. Han. Optical emission in magnetically confined laser-induced breakdown spectroscopy. *J. Appl. Phys.*, 100:053303, 2006.
- [104] F. Hilbk-Kortenbruck, R. Noll, P. Wintjens, H. Falk, und C. Becker. Analysis of heavy metals in soils using laser-induced breakdown spectrometry combined with laser-induced fluorescence. *Spectrochim. Acta Part B*, 56(6):933–945, 2001.
- [105] Applied Spectra, Inc. *Product information: J200 Tandem LIBS-LA Instrument.*, 2015.
- [106] R.E. Russo, A.A. Bol’shakov, X. Mao, und C.P. McKay. Laser ablation molecular isotopic spectrometry. *Spectrochim. Acta Part B*, 66:99–104, 2011.

- [107] J. Agresti, A.A. Mencaglia, und S. Siano. Development and application of a portable LIPS system for characterising copper alloy artefacts. *Anal. Bioanal. Chem.*, 395(7):2255–2262, 2009.
- [108] SECOPTA GmbH. FiberLIBS® inline. Industrial Multi-element Analysis System, 2015.
- [109] M. Gaft, I. Sapir-Sofer, H. Modiano, und R. Stana. Laser induced breakdown spectroscopy for bulk minerals online analyses. *Spectrochim. Acta Part B*, 62(12):1496–1503, 2007.
- [110] L.M. Cabalín, A. González, J. Ruiz, und J.J. Laserna. Assessment of statistical uncertainty in the quantitative analysis of solid samples in motion using laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochim. Acta Part B*, 65:680–687, 2010.
- [111] J. Gurell, A. Bengtson, M. Falkenström, und B.A.M. Hansson. Laser induced breakdown spectroscopy for fast elemental analysis and sorting of metallic scrap pieces using certified reference materials. *Spectrochim. Acta Part B*, 74:46–50, 2012.
- [112] SECOPTA GmbH. MopaLIBS® Multi-element Analysis System, 2015.
- [113] M.D. Dyar, M.L. Carmosino, E.A. Breves, M.V. Ozanne, S.M. Clegg, und R.C. Wiens. Comparison of partial least squares and lasso regression techniques as applied to laser-induced breakdown spectroscopy of geological samples. *Spectrochim. Acta Part B*, 70:51–67, 2012.
- [114] C. López-Moreno, S. Palanco, und J.J. Laserna. Quantitative analysis of samples at high temperature with remote laser-induced breakdown spectrometry using a room-temperature calibration plot. *Spectrochim. Acta Part B*, 60(7):1034–1039, 2005.
- [115] C. López-Moreno, S. Palanco, und J.J. Laserna. Calibration transfer method for the quantitative analysis of high-temperature materials with stand-off laser-induced breakdown spectroscopy. *J. Anal. At. Spectrom.*, 20(11):1275–1279, 2005.
- [116] A.M. Matiaske. *Laserinduzierte Plasmaspektroskopie an Glas- und Mineralschmelzen*. Doktorarbeit, Humboldt-Universität zu Berlin, 2014.
- [117] C. Schmitz. *Handbook of aluminium recycling*. Vulkan-Verlag GmbH, 2006.

- [118] G. Gaustad, E. Olivetti, und R. Kirchain. Improving aluminum recycling: A survey of sorting and impurity removal technologies. *Resour. Conserv. Recycl.*, 58(0):79–87, 2012.
- [119] DIN 573-3: Aluminium und Aluminiumlegierungen - Chemische Zusammensetzung und Form von Halbzeug - Teil 3: Chemische Zusammensetzung und Erzeugnisformen. Beuth Verlag, 2013.
- [120] DIN 1706: Aluminium und Aluminiumlegierungen - Gussstücke - Chemische Zusammensetzung und mechanische Eigenschaften. Beuth Verlag, 1998.
- [121] D.B. Spencer. The high-speed identification and sorting of nonferrous scrap. *J. Mater.*, 57(4):46–51, 2005.
- [122] F. Ambrose, R.D. Brown Jr., D. Montagna, und H.V. Makar. Hot-crush technique for separation of cast- and wrought-aluminum alloy scrap. *Conserv. Recycl.*, 6:63–69, 1983.
- [123] P.B. Schultz und R.K. Wyss. Color sorting aluminum alloys for recycling. Part II. *Plat. Surf. Finish.*, 87(6):62–65, 2000.
- [124] G. Kurth und B. Kurth. BMU-Umweltinnovationsprogramm, Abschlussbericht zum Vorhaben: "Röntgentrennung für Aluminiumrecycling". WMR Recycling GmbH, 2012.
- [125] J.A.S. Green. *Aluminum recycling and processing for energy conservation and sustainability*. ASM International, 2007.
- [126] R. van Grieken und A. Markowicz. *Handbook of X-Ray Spectrometry*. Marcel Dekker, Inc., 2002.
- [127] K. Hohla, R. Schuhmacher, und T. Weber. Vorrichtung zur laserinduzierten Plasmaspektroskopie für die Materialanalyse von auf einer Transporteinheit geführten Teilen. Deutsche Patent- und Markenamt DE4426475 C2, Veröffentlichungsdatum: 11.01.1996.
- [128] A.J. Gesing. Method of sorting pieces of material. United States Patent US5813543 A, Veröffentlichungsdatum: 29.09.1998.
- [129] M. Gaft und L. Nagli. Mineral detection and content evaluation method. United States Patent US6753957 B1, Veröffentlichungsdatum: 22.06.2004.

- [130] P. Kumar. Metal scrap sorting system. United States Patent US6795179 B2, Veröffentlichungsdatum: 21.09.2004.
- [131] H.B. Pillkahn. Metal scrap sorting. European Patent Office EP2741868 A1, Veröffentlichungsdatum: 18.06.2014.
- [132] D.L. Stewart Jr, J.C. Daley, und R.L. Stephens. *Fourth International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials*. John Wiley & Sons, 2013.
- [133] M.E. Schlesinger. *Aluminum recycling*. CRC Press, 2013.
- [134] B. Noharet, T. Irebo, und H. Karlson. Compact industrial LIBS systems can assist aluminum recycling. *Laser Focus World*, October 2014.
- [135] T. Irebo, J. Gurell, und B. Noharet. Development of LIBS for online monitoring in industrial processes. In *8th International Conference on Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) in Beijing, China*, 2014.
- [136] S. Merk, I.B. Gornushkin, und D Mory. High speed sorting of scrap metal based on meta-modeling. In *8th International Conference on Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) in Beijing, China*, 2014.
- [137] A. Feierabend. Einsatz von Inline-Elementanalysatoren in Recyclinganlagen - Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). In *Berliner Recycling- und Rohstoffkonferenz 2015*, 2015.
- [138] R. Noll, I. Mönch, O. Klein, und A. Lamott. Concept and operating performance of inspection machines for industrial use based on laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochim. Acta Part B*, 60(7-8):1070–1075, 2005.
- [139] A. Uhl, K. Loebe, und L. Kreuchwig. Fast analysis of wood preservers using laser induced breakdown spectroscopy. *Spectrochim. Acta Part B*, 56(6):795–806, 2001.
- [140] N. Hochheimer. *Das kleine QM-Lexikon: Begriffe des Qualitätsmanagements aus GLP, GCP, GMP und EN ISO 9000*. John Wiley & Sons, 2011.
- [141] S. Kromidas. *HPLC richtig optimiert: ein Handbuch für Praktiker*. John Wiley & Sons, 2012.



- [142] C.H. Lührs und G. Kudermann. *Funkenspektrometrie: Leitfaden für die chemische Analyse von Metallen durch optische Emissionsspektralanalyse (OES) mit Funkenanregung*. GDMB, 1996.
- [143] M.D. Huang, H. Becker-Ross, M. Okruss, S. Geisler, S. Florek, S. Richter, und A. Meckelburg. Direct determination of fluorine in niobium oxide using slurry sampling electrothermal high-resolution continuum source molecular absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta Part B*, 94:34–38, 2014.
- [144] Compact Laser Solutions GmbH. *Blade YVO4IR\_25, Benutzerhandbuch*, 2010.
- [145] H.M. Pang, D.R. Wiederin, R.S. Houk, und E.S. Yeung. High-repetition-rate laser ablation for elemental analysis in an inductively coupled plasma with acoustic wave normalization. *Analytical chemistry*, 63(4):390–394, 1991.
- [146] SECOPTA GmbH. *MopaLIBS® Laserbasiertes Sensorsystem, Betriebsanleitung*, 2015.
- [147] DIN 5725-2: Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen–Teil 2: Grundlegende Methode für Ermittlung der Wiederhol- und Vergleichpräzision eines vereinheitlichten Messverfahrens. Beuth Verlag, 2002.
- [148] M. Maeder und Y.-M. Neuhold. *Practical data analysis in chemistry*. Elsevier, 2007.
- [149] W. Funk, V. Dammann, und G. Donnevert. *Qualitätssicherung in der analytischen Chemie*. Wiley-VCH, Weinheim, 1992.
- [150] Y. Ralchenko, A.E. Kramida J. Reader, und NIST ASD Team. Nist atomic spectra database (version 4.1.0), Abgerufen am 14.02.2011.
- [151] S. Merk. *Plasmadiagnostik und Quantifizierung für die laserinduzierte Plasmaspektroskopie*. Doktorarbeit, Berlin, Humboldt Universität zu Berlin, 2013.

## 7 Anhang

### 7.1 Plasmacharakterisierung

Die bei der Plasmacharakterisierung verwendeten Konstanten stammen aus der Datenbank der NIST und sind in Tabelle 7.1 wiedergegeben.<sup>[150]</sup>

**Tab. 7.1:** Bei der Plasmacharakterisierung verwendete Fe I Linien und zugehörige Konstanten.<sup>[150]</sup>

$\lambda$ [nm]	$A_j$ [ $s^{-1}$ ]	$g_j$	$E_j$ [eV]	$\lambda$ [nm]	$A_j$ [ $s^{-1}$ ]	$g_j$	$E_j$ [eV]
360.32	$2.59 \cdot 10^7$	11	6.13	375.82	$6.34 \cdot 10^7$	7	4.26
360.55	$4.66 \cdot 10^7$	9	6.17	376.38	$5.44 \cdot 10^7$	5	4.28
363.83	$2.36 \cdot 10^7$	9	6.17	376.55	$9.51 \cdot 10^7$	15	6.53
364.37	$2.61 \cdot 10^6$	7	6.01	376.72	$6.39 \cdot 10^7$	3	4.3
364.78	$2.91 \cdot 10^7$	11	4.31	378.79	$1.29 \cdot 10^7$	5	4.28
364.95	$3.94 \cdot 10^7$	9	6.09	379.50	$1.15 \cdot 10^7$	7	4.26
365.15	$5.83 \cdot 10^7$	9	6.15	379.85	$3.23 \cdot 10^6$	11	4.18
366.95	$2.34 \cdot 10^7$	7	6.11	381.30	$7.91 \cdot 10^6$	5	4.21
367.76	$6.08 \cdot 10^7$	5	6.13	382.59	$5.97 \cdot 10^7$	7	4.15
367.99	$1.38 \cdot 10^6$	9	3.37	384.33	$3.70 \cdot 10^7$	7	6.27
368.22	$1.04 \cdot 10^7$	5	6.36	385.00	$6.05 \cdot 10^7$	1	4.23
370.92	$1.56 \cdot 10^7$	7	4.26	386.55	$1.55 \cdot 10^7$	3	4.22
372.26	$4.97 \cdot 10^6$	5	3.42	387.86	$6.17 \cdot 10^6$	3	3.28
372.76	$2.24 \cdot 10^7$	5	4.28	392.03	$2.60 \cdot 10^6$	3	3.28
373.83	$3.44 \cdot 10^7$	13	6.58	392.29	$1.08 \cdot 10^6$	9	3.21
374.35	$6.05 \cdot 10^7$	11	6.88	396.93	$2.26 \cdot 10^7$	7	4.61

## 7.2 Verwendete Chemikalien und Standardreferenzmaterialien

Die Referenzwerte der niedriglegierten Stähle, welche für die Untersuchungen in Kapitel 4.1 verwendet wurden, sind in Tabelle 7.2 wiedergegeben. Die Proben stammen von Bureau of Analyzed Samples Ltd., England.

**Tab. 7.2:** Analytkonzentrationen in BAS Standardreferenzmaterialien in Gewichtsprozent (niedriglegierte Stähle).

	401	402	403	404	405	406	407	408	409
C	1.06	1.2	0.88	0.74	0.032	0.19	0.5	0.28	-
Si	0.41	0.13	0.084	0.87	1.71	0.38	0.69	0.24	1.07
Mn	0.85	0.16	1.84	0.31	1.28	0.53	0.13	0.64	0.48
P	0.044	0.011	0.028	0.057	0.018	0.014	0.033	0.043	0.025
S	0.009	0.032	0.034	0.024	0.069	0.049	0.012	0.03	0.015
Cr	0.055	0.77	0.33	0.48	0.15	2.12	3	0.09	1.22
Mo	0.47	0.17	0.073	0.31	0.002	1.03	0.82	0.14	0.77
Ni	0.031	0.81	0.12	0.4	0.22	1.69	0.61	4.58	3.14
Cu	0.088	0.21	0.18	0.34	0.013	0.32	0.43	0.73	0.23
V	0.52	0.15	0.26	0.11	0.28	0.02	0.23	0.063	0.028
Fe	96.463	96.357	96.171	96.359	96.226	93.657	93.545	93.164	93.022

Die Referenzwerte der Aluminiumlegierungen, welche für die Untersuchungen im Kapitel 4.2 verwendet wurden, sind in Tabelle 7.3 wiedergegeben. Die Proben stammen von der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (Deutschland) sowie von Apex Smelting Company (Südafrika).

**Tab. 7.3:** Analytkonzentrationen in Aluminiumproben der BAM und der Apex Smelting Company in Gewichtsprozent.

Name	Si	Cu	Mg	Al
BAM-307	0.155	0.1043	4.576	93.72
BAM-308	0.0707	1.315	2.29	90.21
BAM-309	11.76	0.0048	0.00068	88.02

**Tab. 7.3:** Fortsetzung.

Name	Si	Cu	Mg	Al
BAM-310	0.0797	0.00169	0.994	98.81
BAM-311	0.204	4.653	1.567	91.86
BAM-312	0.415	0.0419	0.41	98.79
BAM-313	0.363	0.0932	3.4	94.73
BAM-314	11.49	2.071	0.1805	82.98
B8	2.33	6.95	0.076	87.99
D33	8.54	2.89	0.038	84.91
R14	14	2.05	0.87	79.54
AA3	17	8	0.2	69.16
D28	9.66	1.76	0.004	81.61
SM9	1.69	3	0.43	85.75
SM10	2.92	2.8	1.08	84.82

Die Referenzwerte der Aluminiumlegierungen, welche für die Untersuchungen in den Kapiteln 4.2, 4.3 und 4.4 verwendet wurden, sind in Tabelle 7.4 wiedergegeben. Die Proben stammen vom Hamburger Aluminiumwerk (Deutschland). Die chemische Zusammensetzung der realen Proben ist in Tabelle 7.5 angegeben.

**Tab. 7.4:** Analytkonzentrationen in Aluminiumproben des Hamburger Aluminiumwerks in Gewichtsprozent.

	Al	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	Si	Zn
569	91.9894	0	0	0.41	0.0000	0	0	7.6000	0
002	97.9000	0	0.0039	0.1587	0.0050	0.0018	0	1.9100	0.0119
007	93.1700	0	0.0038	0.1845	0.0057	0.0025	0.002	6.6100	0.0081
061	88.1460	0.1	0.98	0.61	2.3700	0.04	0.06	7.3000	0.19
069	87.9260	0.1	1.03	0.84	2.3300	0.03	0.06	7.2900	0.19
083	87.8170	0.1	1.26	0.86	2.0900	0.03	0.06	7.0700	0.43
087	87.1870	0.1	1.27	0.89	2.2400	0.03	0.06	7.4800	0.41
090	86.7770	0.1	1.22	0.89	2.6600	0.04	0.06	7.5700	0.41

**Tab. 7.4:** Fortsetzung.

	Al	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	Si	Zn
164	99.2100	0.027	0.035	0.052	0.0390	0.041	0.039	0.1200	0.042
166	83.6665	0.0527	2.26	0.94	0.2050	0.453	0.366	9.9100	1.29
239	92.2500	0	0.01	0.15	0.4000	0.02	0	6.9800	0.02
665	85.2640	0.08	1.4	0.7	1.9000	0.08	1.3	8.8000	0.24
668	93.5900	0	0	0	4.8000	1.4	0	0.0000	0
603	89.9867	0.011	0.69	0.091	0.5500	0.053	0.51	7.9100	0.025
605	83.9872	0.048	1.52	0.296	1.3000	0.146	1.06	11.2700	0.199
554	96.4112	0.014	0.23	0.43	1.2000	0.94	0.31	0.2100	0.13
565	87.5478	0.032	0.12	0.7	1.5600	0.046	0.033	9.6300	0.12
575	96.6809	0	0.0001	0.44	2.5000	0.21	0	0.1500	0.0001
576	96.3879	0.21	0.0001	0.32	3.0000	0.0001	0.0001	0.0800	0.0001
573	94.5678	0	0.0001	0.44	4.6100	0.21	0	0.1500	0.0001
580	95.3491	0.11	0.48	0.24	3.1500	0.26	0.03	0.1500	0.11
688	97.0300	0.216	0.319	0.459	1.0500	0.122	0.0038	0.6960	0.0279
692	95.7600	0.182	0.716	0.26	0.8640	0.818	0.005	1.3300	0.0061
694	97.4100	0.0007	0.0008	0.193	0.7780	0.523	0.0026	1.0400	0.0156
585	97.4561	0.07	0.72	0.14	0.7000	0.17	0.0002	0.6700	0.0001
165	76.6793	0.031	5.75	1.07	1.0300	0.132	0.014	14.6000	0.233
666	84.2854	0	4	0	0.0000	0	1	10.0000	0
667	91.9200	0.2	0	0	1.1000	0.7	0	0.0000	5.2
535	99.9997	0	0	0.0001	0.0000	0	0	0.0001	0

**Tab. 7.5:** Analytkonzentrationen in verwendeten realen Proben in Gewichtsprozent.

Nr.	Analyt						
	Al	Cu	Fe	Mg	Mn	Si	Zn
1	97.27	0.0182	0.34	1.98	0.18	0.173	0.0067
2	96.28	0.026	0.31	2.98	0.23	0.167	0.0078
3	95.69	0.034	0.31	3	0.77	0.127	0.0085
4	98.07	0.129	0.25	0.41	0.077	1.03	0.0067

**Tab. 7.5:** Fortsetzung.

Nr.	Analyt						
Nr.	Al	Cu	Fe	Mg	Mn	Si	Zn
5	98.41	0.145	0.19	0.54	0.066	0.58	0.0039
6	98.81	0.05	0.23	0.32	0.066	0.45	0.0065
7	98	0.0055	0.18	0.67	0.23	0.88	0.001
8	99.31	0.0005	0.36	0.208	0.0051	0.094	0.0136
9	97.18	0.174	0.43	1.1	0.95	0.183	0.005
10	94.43	0.073	0.27	4.7	0.39	0.124	0.005
11	96.59	0.22	0.32	0.94	0.59	1.19	0.155
12	94.7	0.028	0.23	4.6	0.32	0.095	0.0064
13	92.77	0.0085	0.17	6.7	0.22	0.086	0.0097
14	97.88	0.031	1.48	0.021	0.41	0.16	0.0047
15	98.46	0.119	0.19	0.56	0.063	0.57	0.0046
16	98.41	0.121	0.19	0.57	0.064	0.58	0.007
17	99.82	0.0016	0.089	0.0011	0.001	0.044	0.0049

### 7.3 Verwendete Software

Die Bestimmung der Linien- und Untergrundintensitäten sowie des Rauschens erfolgte mittels eines von Dr. rer. nat. S. Merk entwickelten Skripts für Matlab®.<sup>[151]</sup> PLS-Bestimmungen wurden mit SEC Analysis Tool der Fa. SECOPTA GmbH durchgeführt. Für die PCR wurde Unscambler® 10.1 verwendet.

### 7.4 Statistische Grundlagen

Die Ergebnisse der Optimierungsschritte stellen einen Mittelwert aus mindestens fünf Werten dar. Für die Optimierung wurden stets dieselben Proben verwendet (Probe 402 bei den Experimenten mit Stahl und BAM-314 bei den Experimenten mit Aluminium). Die Berechnung des Mittelwertes  $\bar{x}$  erfolgte nach der Gleichung 7.1.<sup>[149]</sup> Die Standardabweichung  $s_{\bar{x}}$  wurde nach

der Gleichung 7.2 berechnet.

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{x_i} \quad (7.1)$$

$$s_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (7.2)$$

Die Berechnung der Nachweisgrenzen erfolgte nach Gleichung 7.3.<sup>[12]</sup>

$$c_{NWG} = \frac{3\sigma}{m} \quad (7.3)$$

Dabei sind  $c_{NWG}$  die Nachweisgrenze,  $\sigma$  die Standardabweichung für die Messwerte bei der Leerprobe und  $m$  die Empfindlichkeit.

## 7.5 Wissenschaftliche Publikationen

### Artikel in Zeitschriften mit Peer-Review

1. A. Kadenkin, J.A.C. Broekaert, *Studies with a miniaturized microwave induced plasma for element specific detection in gas chromatographic separations of halogenated hydrocarbons*, J. Anal. At. Spectrom. 2011, 26, 1481-1487.
2. A. Kadenkin, M.A. Amberger, U.E.A. Fittschen, J.A.C. Broekaert, *Micro-homogeneity studies of boron carbide powders*, Microchim. Acta 2011, 173, 183-188.

### Artikel in Zeitschriften ohne Peer-Review

1. F. Westermeier, B. Fischer, C. Gutt, A. Kadenkin and G. Grübel, *In-situ measurement of the size-growth and the development of the polydispersity in a synthesis of colloidal nano-suspensions by USAXS using an X-ray flow-through device*, Hasylab Annual Report 2009.

### Vorträge

1. A. Kadenkin, A. Feierabend, C. Bohling, *Laser-induced Breakdown Spectroscopy for Analysis and Sorting of Aluminum Alloys*, European Metallurgical Conference, Düsseldorf, Germany.
2. A. Kadenkin, *LIBS-Systeme für industrielle Anwendungen*, Jahressitzung des GDMB Chemikerausschusses, Kassel, 2014.
3. A. Kadenkin, S. Geisler, S. Florek, A. Bierstedt, I.B. Gornushkin, J. Riedel, U. Panne, *Laser induced breakdown spectroscopy with the use of fast diode pumped solid state laser*, Doktorandenseminar Spektroskopie und Spurenanalytik, Mainz, 2012.
4. J.A.C. Broekaert, Alexander Kadenkin, *Microstrip microwave plasmas and glow discharge sources at atmospheric pressure as atomic emission and mass spectrometry ion sources in the case of analytes in the gaseous phase*, FACCS, Reno, USA, 2011.
5. U. Panne, J. Riedel, M. Höhse, A. Kadenkin, A. Demidov, *Towards Quantitative LIBS: Modeling and Chemometrics*, EMSLIBS, Izmir, Turkey, 2011.
6. A. Kadenkin, S. Geisler, S. Florek, A. Bierstedt, I.B. Gornushkin, J. Riedel, U. Panne, *Laser induced breakdown spectroscopy with the use of fast diode pumped solid state*



*laser*, Euroanalysis XVI, Belgrad, Serbien, 2011.

### Poster

1. A. Kadenkin, C. Bohling, *Determination of elemental distribution in heterogeneous non-metallic samples*, 8th International Conference on Laser Induced Breakdown Spectroscopy, Beijing, China, 2014.
2. C. Gottlieb, G. Wilsch, T. Eichler, S. Millar, D. Schaurich, C. Bohling, A. Kadenkin, A. Molkenhuth, *Mobile Systems For On-Site Analysis Of Building Materials*, 8th International Conference on Laser Induced Breakdown Spectroscopy, Beijing, China, 2014.
3. A. Kadenkin, A. Demidov, J. Riedel, U. Panne, *Towards Real Time Sorting With LIBS*, 7th International Conference on Laser Induced Breakdown Spectroscopy, Luxor, Egypt, 2012.
4. A. Metzinger, A. Kadenkin, G. Galbács, I.B. Gornushkin, A. Gaspar, *Folyadékminták LIBS mérésére szolgáló mintaelőkészítési módszerek összehasonlítása*, 55. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés, Veszprém, Ungarn, 2012.
5. A. Kadenkin, S. Geisler, S. Florek, A. Bierstedt, I.B. Gornushkin, J. Riedel, U. Panne, *Novel low cost compact Echelle spectrograph for laser induced breakdown spectroscopy with a diode pumped solid state laser*, Colloquium Spectroscopicum Internationale XXXVII, Rio de Janeiro, Brazil, 2011.
6. A. Kadenkin, K. Linow, M. Steiger, *Raman spectra database of salt minerals in building materials*, Technart, Berlin, 2011.
7. R. Glaus, A. Kadenkin, I.B. Gornushkin, D. Günther, *Portable laser ablation sampling using a diode pumped solid state laser*, Fall Meeting of the Swiss Society, Lausanne, Schweiz, 2011.
8. F. Westermeier, B. Fischer, C. Gutt, A. Kadenkin, G. Gröbel, *In-situ synthesis of polymer colloids studied with small angle X-ray scattering*, Hasylab User Meeting, Hamburg, 2010.

## **Eidesstattliche Erklärung**

Ich versichere diese Arbeit selbstständig im Sinne der Prüfungsordnung verfasst, keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und die Arbeit vorher nicht an anderer Stelle eingereicht zu haben an Eides statt. Ich stimme einer Veröffentlichung zu.

Berlin, 28. November 2017 .....

Doktorand

